

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2021年6月10日 (10.06.2021)



(10) 国际公布号  
**WO 2021/109992 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*E02B 3/06* (2006.01) *C09D 195/00* (2006.01)  
*C04B 28/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/133101

(22) 国际申请日: 2020年12月1日 (01.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201911210495.X 2019年12月2日 (02.12.2019) CN  
201911210405.7 2019年12月2日 (02.12.2019) CN

(71) 申请人: 哈尔滨工程大学(HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室, Heilongjiang 150001 (CN)。

(72) 发明人: 吕建福(LV, Jianfu); 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室, Heilongjiang 150001 (CN)。许飞(XU, Fei); 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室, Heilongjiang 150001 (CN)。汪明军(WANG, Mingjun); 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识

产权办公室, Heilongjiang 150001 (CN)。曹珍珍(CAO, Zhenzhen); 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室, Heilongjiang 150001 (CN)。

(74) 代理人: 北京竹辰知识产权代理事务所(普通合伙)(BEIJING ZHUCHEN IP FIRM); 中国北京市朝阳区东四环南路365号二层C127陈龙, Beijing 100122 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: MARINE ECOLOGICAL ENGINEERING CONSTRUCTION METHOD, ASPHALT-CEMENT BASED COATING, AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 海洋生态工程建造方法、沥青-水泥基涂料及制备方法

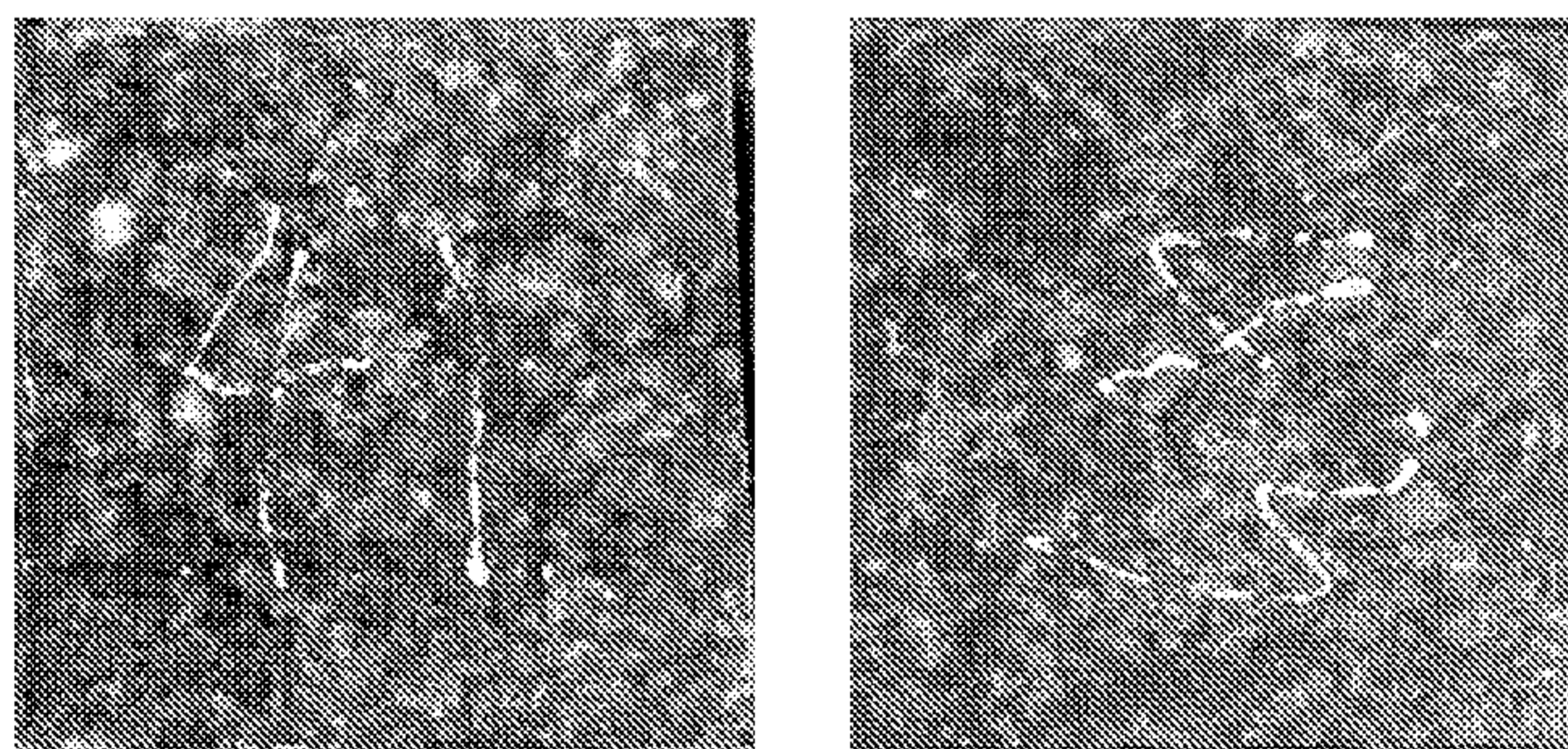


图1

(57) Abstract: A marine ecological engineering construction method, an asphalt-cement based coating, and a preparation method. The asphalt-cement based coating can make waste concrete have the capability of inducing attachment of sessile organisms, achieves the purpose of using the waste concrete to construct ecological engineering, and has the characteristics of waste recycling and marine ecological restoration.

(57) 摘要: 一种海洋生态工程建造方法、沥青-水泥基涂料及制备方法, 沥青-水泥基涂料可使废弃混凝土具备诱导固着生物附着的能力, 实现利用废弃混凝土建造生态工程的目的, 其具有废弃物资源化以及海洋生态修复的特点。

WO 2021/109992 A1

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布:**

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 海洋生态工程建造方法、沥青-水泥基涂料及制备方法

本申请要求于 2019 年 12 月 2 日提交中国专利局、申请号为 201911210495.X，发明名称为“一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法”的中国专利申请的优先权，要求 2019 年 12 月 2 日提交中国专利局、申请号为 201911210405.7，发明名称为“一种乳化沥青-水泥基涂料及制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本发明涉及一种海洋生态工程技术，尤其涉及海洋生态工程建造方法、沥青-水泥基涂料及制备方法，属于海洋生态工程领域。

### 背景技术

由于近几十年沿海经济的快速发展且不注重环境保护，已造成沿海生态大规模破坏，并且已对我国海岸的生态和经济造成了巨大影响。而目前国家一系列相关政策的出台，我国海洋工程建设也将迎来一个高峰期，同时大规模建设的海洋工程及保障其周围海域稳定的防波堤使海洋本就脆弱的生态系统进一步被破坏。若不采取适当的生态环境的保护，必将给海洋沿岸的生态带来更大的灾难。同时大多数沿海基础设施无法拆除，且所在海域的生态需要修复，使得人们逐渐意识到在大量的基础设施上进行生态化技术的应用，可以有效改善或修复海域的生态。因此，建设具有良好生态效应的防波堤，或者对现有的防波堤生态化是目前改善近海生态环境是非常重要和迫切的。

### 发明内容

本发明的目的主要是针对当今防波堤的扩建修复对沿海生态造成破坏这一问题，以及目前大多数海洋混凝土工程表面的海洋固着生物不致密，需要进行人工干预这一现状。本发明通过涂层技术对废弃混凝土表面进行处理，利用处理后的废弃混凝土建造成一种新型的具有吸引牡蛎等固着生物的海洋生态工程，不仅具备良好的消波功能，得益于牡蛎大量附着所产生的生态效益，还解决了大量废弃混凝土的处理困难问题。具体技术方案如下：

(1) 防波堤修建位置海区调查：调研该海区的牡蛎优势种属以及是否有牡蛎附着，并对该海区进行不同季节的气温、海水温度，溶解氧、浮游生物、总溶解无机氮、活性磷酸盐，活性硅酸盐， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 等进行调研，以及历年台风次数，强度等进行调研。

(2) 混凝土质附着基制备：制作表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基，其形状为板状的附着基、波浪形附着基和圆筒形附着基中的一种。

(3) 牡蛎苗的定量采集及养殖：当地海域的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期，将附着基放置到附近海域的采苗区，当牡蛎幼虫的附着量为 15~25 个/100 $\text{cm}^2$  停止采苗；然后将其移到饵料丰富的海域进行浮式养殖。

(4) 废弃混凝土块表面处理：对废弃混凝土的碱度、内部离子浓度及渗透性进行评价，若  $\text{pH} > 12.5$ ，需进行降低碱度处理，然后在混凝土块表面喷涂或涂刷高粘结强度、高诱导牡蛎附着的一种乳化沥青-水泥基涂料。

(5) 废弃混凝土块放置：在第二年当地海域的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期，采取分散放置方法，对体积超过 1 立方米的废弃混凝土块单个放置，每个废弃混凝土块用绳笼罩住；采用绳笼罩住多个体积小于 1 立方米的废弃混凝土块形成一个体积为 1~5 立方米的废弃混凝土块堆，内部空隙率为 40%~60%；废弃混凝土块及废弃混凝土块堆之间采用绳相连。

(6) 牡蛎附着基现场放置：将(3)中的牡蛎的性腺发育分期为成熟期的牡蛎附着基运到构建防波堤的海区，每个单体废弃混凝土块或者废弃混凝土块堆上放置 1-2 块牡蛎附着基，并采用绳将废弃混凝土块或者废弃混凝土块堆固定；并根据当地海域的浮游生物情况，必要时投放饵料或者放置饵料的营养盐。

(7) 监测幼虫附着与管理：监测牡蛎幼虫在混凝土表面的附着情况，当 30~40 个/100cm<sup>2</sup> 时，移走牡蛎附着基，并长期监测防波堤的生态情况，并根据实际情况采用相应措施。

(2) 中具体措施所述的表面粗糙的轻质混凝土附着基，其材料组分为：胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水、深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、短切纤维和超塑化剂重量配比依次为：21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%、0.6~3.0%、0.4%~2.0%、0.4%~2.0%、0.2%~1.8%、0.15%~1.5%和 0.03%~0.18%。

优选的，所述的深色颜料为：氧化铁黑、苯胺黑、炭黑、硫化锑、氧化铁红、有机颜料红中的一种或两种。

优选的，所述的深色颜料为：根据对混凝土的性能影响程度，进行这些颜料的改性，采用透明树脂、有机硅、二甲硅氧烷、超疏水材料中的一种进行改性处理。

优选的，所述的生物钙粉为：所述的生物钙粉为牛骨粉，生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合，其细度为 100 目~1000 目。

优选的，所述的生物钙粉为：对 100 目到 500 目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；以及对 100 目到 500 目牛骨粉采用以下酸进行处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种。

优选的，所述的碳酸钙粉为：方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末，以及经加工处理的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种，且细度大于 200 目。

优选的，所述的微量元素锌、铁、钾和磷，其可以选择天然矿物、工业产品或者化工试剂，包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多种，并对其进行改性，使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响。不过，对于富营养化的区域，不选择有氮、磷元素的物质。

优选的，所述的胶凝材料为掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中一种。其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料包括碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种。

优选的，所述的短切纤维为无机纤维（长 12~20mm），包括玄武岩纤维、耐碱玻璃纤维、碳纤维中的一种或几种。

优选的，所述的轻质粗骨料为：最大粒径小于 20mm 破碎的轻质多孔的玄武岩、轻质的陶粒中的一种或两种。

优选的，所述的轻质细骨料为：破碎后的沸石、轻质陶砂中的一种或两种，其粒径为 0.2mm~5mm。

一种表面粗糙的水泥混凝土质牡蛎附着基的制备方法，包括如下步骤：

S1：根据牡蛎幼虫的喜好附着粗糙表面的特点，设计不同的粗糙度，然后制造出不同粗糙度的成型模板；

S2：称量胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水、深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、短切纤维和超塑化剂；

S3: 先将轻质粗骨料、轻质细骨料放入混凝土搅拌机中搅拌 0.5~1 分钟; 然后加入胶凝材料、深色颜料和生物钙粉、碳酸钙粉和微量元素, 再继续搅拌 1~2 分钟; 然后加入短切纤维、水和超塑化剂搅拌 2~6 分钟; 搅拌均匀后, 进行浇筑、振捣。

S4: 将拆模后的混凝土试件视情况放置于高浓度 CO<sub>2</sub> 养护箱中养护 0.5 至 5 小时, 降低水泥试件的碱度, 随后进行标准养护 28d 或根据实际情况进行养护。

即可制得诱导效果佳的表面粗糙的水泥混凝土质牡蛎附着基。

(2) 中具体措施所述的表面粗糙的轻质混凝土附着基, 其材料组分为: 深色颜料、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂; 其中, 深色颜料、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为: 0.6%~3.0%、21.8~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%和 0.03%~0.18%。

(2) 中具体措施所述的表面粗糙的轻质混凝土附着基, 其材料组分为: 碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂; 其中, 碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为: 0.4~2.35%、21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%和 0.03%~0.18%。

(2) 中具体措施所述的表面粗糙的轻质混凝土附着基, 其材料组分为: 牛骨粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂; 其中, 牛骨粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为: 0.4~2.35%、21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%和 0.03%~0.18%。

(2) 中具体措施所述的表面粗糙的轻质混凝土附着基, 其材料组分为: 改性深色颜料、碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂; 其中, 改性深色颜料、碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为: 0.6%~3.0%、0.4~2.35%、21.8~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%和 0.03%~0.18%。

(2) 中具体措施所述的水泥基生态附着基上在成型时预留直径 3~5mm 的圆孔, 其形状为板状的附着基、波浪形附着基和圆筒形附着基中的一种。

(3) 中具体措施所述的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期, 北方一般为 5~8 月, 南方一般为 4~10 月。

(4) 中具体措施所述的一种乳化沥青-水泥基涂料。具体技术方案如下: 其材料组分为: 胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为 1:(0.4~0.8):(0.5~1.3):(0.10~0.30):(0.02~0.10):(0.02~0.10):(0.01~0.08):(0.08~0.15):(0.001~0.008)。

优选的, 所述的生物钙粉为: 牛骨粉, 生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合, 其细度为 100 目~1000 目。

优选的, 所述的生物钙粉为: 对 100 目到 500 目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理, 包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种; 以及对 100 目到 500 目牛骨粉采用以下酸进行处理, 包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种。

优选的, 所述的微量元素锌、铁、钾和磷, 其可以选择天然矿物、工业产品或者化工试剂, 包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多种, 并对其进行改性, 使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响。不过, 对于富营养化的区域, 不选择有氮、磷元素的物质。

优选的, 所述的碳酸钙粉为: 方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末, 以及经加工的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种, 且细度大于 200 目。

优选的, 所述的丙烯酸乳液是聚氨酯改性乳液。

优选的，所述的乳化沥青为阳离子乳化沥青、阴离子乳化沥青中的一种。其性能指标为蒸发残留物含量 $>55\%$ ，5d的稳定性 $\leq 5\%$ ，筛上剩余量（1.18mm筛） $\leq 0.1\%$ 。

优选的，所述的胶凝材料为：掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中一种。其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料包括碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种。

优选的，所述的砂为粒径0.16mm~2.36mm的河砂、机制砂（母岩可为石灰岩、玄武岩或花岗岩），以及海砂中的一种或几种。

优选的，所述的超塑化剂，如聚羧酸和萘系中的一种。

一种乳化沥青-水泥基涂料的制备方法，包括如下步骤：

S1：称量乳化沥青、胶凝材料、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂；

S2：将胶凝材料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素以及粉状的超塑化剂放入混料机，转速为1000-1500转/分，混合时间为4~8分钟；

S3：然后将砂放入，调整转速为500-1000转/分，混合时间为2~5分钟，待用；

S4：将丙烯酸乳液、乳化沥青与水混合均匀，与混合均匀的料一同放在200-500转/分高速搅拌机中，搅拌5~10分钟。

即可制得诱导效果佳的用于海洋工程表面诱导固着生物的乳化沥青-水泥基的涂料。本发明的目的是发明一种能直接在潮湿环境下进行涂刷和固化的涂料，可诱导固着生物快速、致密地附着在混凝土表面，利用牡蛎固着特性达到生物防腐蚀的效果，且固着生物的大量附着还能达到净化水体、修复生态的目的。解决海洋混凝土工程潮差区及水下区防腐蚀措施效果有限、服役时间短、造价高等问题，以及生态恶化亟需海洋生态修复。

本发明的目的是这样实现的，通过使用低碱度的胶凝材料、丙烯酸乳液和超塑化剂，并在涂料中添加乳化沥青、改性生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素，使制备的乳化沥青-水泥基涂料具有高诱导牡蛎幼虫附着、变态的能力，同时具备直接在潮湿环境下进行涂刷和固化的能力，实现了牡蛎附着均匀、致密的效果，利用牡蛎固着特性保证了混凝土结构的耐久性，并且对海洋环境不产生污染。

本发明还包括这样一些结构特征：

其材料组分为：胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂，重量配比依次为1：

(0.4~0.8):(0.5~1.3):(0.10~0.30):(0.02~0.10):(0.02~0.10):(0.01~0.08):(0.08~0.15):(0.001~0.008)。

优选的，所述的生物钙粉为：牛骨粉，生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合，其细度为100目~1000目。

优选的，所述的生物钙粉为：对100目到500目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；以及对100目到500目牛骨粉采用以下酸进行处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种。

优选的，所述的微量元素锌、铁、钾和磷，其可以选择天然矿物、工业产品或者化工试剂，包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多

种，并对其进行改性，使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响。不过，对于富营养化的区域，不选择有氮、磷元素的物质。

优选的，所述的碳酸钙粉为：方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末，以及经加工处理的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种，且细度大于 200 目。

优选的，所述的丙烯酸乳液是聚氨酯改性乳液。

优选的，所述的乳化沥青为阳离子乳化沥青、阴离子乳化沥青中的一种。其性能指标为蒸发残留物含量 $>55\%$ ，5d 的稳定性 $\leq 5\%$ ，筛上剩余量（1.18mm 筛） $\leq 0.1\%$ 。

优选的，所述的胶凝材料为：掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中一种。其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料包括碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种。

优选的，所述的砂为粒径 0.16mm~2.36mm 的河砂、机制砂（母岩可为石灰岩、玄武岩或花岗岩），以及海砂中的一种或几种。

优选的，所述的超塑化剂，如聚羧酸和萘系中的一种。

一种乳化沥青-水泥基涂料的制备方法，包括如下步骤：

S1：称量乳化沥青、胶凝材料、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂；

S2：将胶凝材料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素以及粉状的超塑化剂放入混料机，转速为 1000-1500 转/分，混合时间为 4~8 分钟；

S3：然后将砂放入，调整转速为 500-1000 转/分，混合时间为 2~5 分钟，待用；

S4：将丙烯酸乳液、乳化沥青与水混合均匀，与混合均匀的料一同放在 200-500 转/分高速搅拌机中，搅拌 5~10 分钟。即可制得一种诱导效果佳的用于海洋工程表面诱导固着生物的乳化沥青-水泥基的涂料

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明利用建筑、基础设施等生成的块状的建筑垃圾，建造海洋生态防波堤，不仅可以充分利用废弃混凝土，符合废弃物资源化、节能的特点，还可以通过诱导牡蛎附着基生长，净化水体、防止海岸线侵蚀、维持生物多样性、固碳和减缓海洋酸化，具有生态修复能力。

目前，不管是海洋混凝土耐久性，还是海洋混凝土工程生态化，都缺乏一种绿色、经济的方法。基于牡蛎作为海洋的“生态工程师”，具有使混凝土结构表面致密化和改善生态环境的功能等。本发明提出的一种诱导固着生物的乳化沥青-水泥基涂料，既具有可快速诱导固着生物附着、变态及促进长期生长的特点，还具有施工简单和易于涂刷的特点。可应用于新建的海洋工程、特别是海洋中大量正在服役的工程。其不仅可以提高钢筋混凝土结构的耐久性，且简单、经济地实现海洋生态环境的修复。这不仅大大地拓宽了海洋固着生物在已服役的钢筋混凝土结构中的防腐应用，还可广泛地应用于海洋生态环境修复工程。

#### 附图说明

图 1 掺加 10%牛骨粉的不同配合比的混凝土表面发霉情况；

图 2 掺加细度大于 200 目、改性的 10%牛骨粉的不同配合比；

图 3 实海附着实验 210d 示意图；

图 4 实海附着实验 300d 示意图；

图 5 是不同形状的混凝土牡蛎附着基示意图；

图 6 是不同形状的混凝土牡蛎附着基示意图；

图 7 是不同形状的混凝土牡蛎附着基示意图。

### 具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行详细说明，这些实施例仅用来说明本发明，并不限制本发明的范围。工程方案具体技术方案步骤如下：

#### 实施例 1：

(1) 防波堤修建位置海区调查：调研该海区的牡蛎优势种属以及是否有牡蛎附着，并每季度进行 15 次测试并记录该海区的气温、海水温度、溶解氧、浮游生物、总溶解无机氮、活性磷酸盐、活性硅酸盐以及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$  离子，同时对历年台风次数，强度进行调研；并查阅多年的海域气象和水文资料；分析生态抛石防波堤建造的可行方法及解决措施；

(2) 混凝土质附着基制备：采用生态的混凝土，制作表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基，附着基尺寸为  $10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 2\text{cm}$ ，拆模后，先立即进行 10 个大气压下 1 小时的  $\text{CO}_2$  养护，随后进行标准养护 28d。

(3) 牡蛎苗的定时定量采集及养殖：在 7 月，将轻质粗糙的混凝土质附着基放置到附近海域的采苗区，当牡蛎幼虫的附着量为 20 个/ $100\text{cm}^2$  停止采苗，然后将其移到饵料丰富的海域进行浮式养殖。

(4) 废弃混凝土表面处理：抽样（总量的 5%）检测废弃混凝土的碱度、内部离子浓度及渗透性，若  $\text{pH}>12.5$ ，需将废弃混凝土进行 10 个大气压下 1 小时的  $\text{CO}_2$  养护，降低碱度处理，然后湿润混凝土块，并在其表面喷涂或涂刷高粘结强度、高诱导牡蛎附着的一种乳化沥青-水泥基涂料。

(5) 废弃混凝土放置：在第二年 6 月，采取分散放置方法，对体积超过 1 立方米的废弃混凝土块单个放置，每个废弃混凝土块用绳笼罩住；采用绳笼罩住多个体积小于 1 立方米的废弃混凝土块形成一个体积为 1~5 立方米的废弃混凝土块堆，内部空隙率为 50%；废弃混凝土块（堆）之间采用绳相连，且各个废弃混凝土块（堆）之间的距离保持在 4 米；

(6) 牡蛎附着基现场放置：将混凝土表面牡蛎（性腺发育分期为成熟期）附着良好的牡蛎基运到构建防波堤的海区，每个单体废弃混凝土块（堆）上放置一块牡蛎附着基，并采用绳将各个废弃混凝土块（堆）固定。

(7) 监测幼虫附着与管理：监测牡蛎幼虫在混凝土表面的附着密度达到 35 个/ $100\text{cm}^2$ ，移走牡蛎附着基；同时监测该海域的浮游生物的种类和数量，决定是否继续投放饵料。

#### 实施例 2：

(1) 防波堤修建位置海区调查：调研该海区的牡蛎优势种属以及是否有牡蛎附着，并每季度进行 15 次测试并记录该海区的气温、海水温度、溶解氧、浮游生物、总溶解无机氮、活性磷酸盐、活性硅酸盐以及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$  离子，同时对历年台风次数，强度进行调研；并查阅多年的海域气象和水文资料；分析生态抛石防波堤建造的可行方法及解决措施；

(2) 混凝土质附着基制备：采用生态的混凝土，制作表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基，附着基尺寸为  $10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 3\text{cm}$ ，拆模后，先立即进行 10 个大气压下 1.5 小时的  $\text{CO}_2$  养护，随后进行标准养护 28d。



(3) 牡蛎苗的定时定量采集及养殖：在 8 月，将轻质粗糙的混凝土质附着基放置到附近海域的采苗区，当牡蛎幼虫的附着量为 25 个/100cm<sup>2</sup> 停止采苗，然后将其移到饵料丰富的海域进行浮式养殖。

(4) 废弃混凝土表面处理：抽样（总量的 5%）检测废弃混凝土的碱度、内部离子浓度及渗透性，若 pH>12.5，需将废弃混凝土进行 10 个大气压下 1 小时的 CO<sub>2</sub> 养护，降低碱度处理，然后湿润混凝土块，并在其表面喷涂或涂刷高粘结强度、高诱导牡蛎附着的一种乳化沥青-水泥基涂料。

(5) 废弃混凝土放置：在第二年 7 月，采取分散放置方法，对体积超过 1 立方米的废弃混凝土块单个放置，每个废弃混凝土块用绳笼罩住；采用绳笼罩住多个体积小于 1 立方米的废弃混凝土块形成一个体积为 1~5 立方米的废弃混凝土块堆，内部空隙率为 60%；废弃混凝土块（堆）之间采用绳相连，且各个废弃混凝土块（堆）之间的距离保持在 5 米；

(6) 牡蛎附着基现场放置：将混凝土表面牡蛎（性腺发育分期为成熟期）附着良好的牡蛎基运到构建防波堤的海区，每个单体废弃混凝土块（堆）上放置一块表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基，并采用绳将废弃混凝土块（堆）固定。

(7) 监测幼虫附着与管理：监测牡蛎幼虫在混凝土表面的附着密度达到 40 个/100cm<sup>2</sup>，移走牡蛎附着基；同时监测该海域的浮游生物的种类和数量，决定是否继续投放饵料。

实施例 1 和实施例 2 中所述的牡蛎附着基和沥青-水泥基涂料的具体实施例如下：

具体技术方案步骤如下：

一种表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基（1~25）的混凝土配合比，一种用于海洋工程表面诱导固着生物的乳化沥青-水泥基涂料（26~36）如下，并对混凝土牡蛎附着基的形状进行设计，具体见图 5-7。：

1：普通硅酸盐水泥混凝土配合比，普通硅酸盐水泥、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：29.37%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

其中所述的轻质粗骨料为最大粒径小于 20mm 破碎的轻质多孔的玄武岩、轻质的陶粒中的一种或两种。所述的轻质细骨料为破碎后的沸石、轻质陶砂中的一种或两种，其粒径为 0.2mm~5mm，且级配良好。所述的水应符合混凝土用水标准（JGJ63-2006），Cl<sup>-</sup>含量<1000mg/L，PH 值>4.5，对水泥初凝时间差及终凝时间、强度及渗透性影响小。且实施例 1~25 中所选以上材料相同。

2：基准混凝土配合比，普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：17.62%、1.47%、10.28%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

3：未改性深色颜料、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：0.87%、17.62%、1.36%、9.52%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

4：未改性深色颜料、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、17.62%、1.28%、8.99%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

5：未改性深色颜料、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、17.62%、1.18%、8.23%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

6：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：0.87%、17.62%、1.36%、9.52%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

7：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、17.62%、1.28%、8.99%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

8：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、17.62%、1.18%、8.23%、

33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

其中改性深色颜料采用 196 透明树脂，掺加 3%的固化剂和 1.5%促进剂同颜料混合，且颜料与树脂的体积比为：1:0.2；常温固化 4h，60℃固化 4h，然后敲碎，用振动磨研磨，细度大于 400 目即可。

9：碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：0.87%、17.62%、1.36%、9.52%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

10：碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、17.62%、1.28%、8.99%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

11：碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、17.62%、1.18%、8.23%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

12：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、0.87%、17.62%、1.18%、8.23%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

13：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、1.47%、17.62%、1.10%、7.71%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

14：改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、2.35%、17.62%、0.99%、6.94%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

15：未改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：0.87%、17.62%、1.36%、9.52%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

16：未改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、17.62%、1.28%、8.99%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

17：未改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、17.62%、1.18%、8.23%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

18：改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：0.87%、17.62%、1.36%、9.52%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

19：改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：1.47%、17.62%、1.28%、8.99%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

20：改性牛骨粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、17.62%、1.18%、8.23%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

牛骨粉改性方法：将 100 目的牛骨粉加入到浓度 2%的磷酸溶液，两者的重量比为 1:3，温度为 20~30℃，在转速为 200~500 转/分搅拌器内搅拌 30 分钟，采用 3000~5000 转/分的离心机离心 3 分钟，倒掉上清液，并用水清洗离心后的固体物质的固体物质 2~3 次，洗涤水不再显示酸性；将离心后的固体物质在 40℃真空干燥，将干燥的牛骨粉与 1:4 的矿渣粉，用振动磨粉磨到细度大于 200 目，待用。

21：碳酸钙粉、硫酸锌、改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、普通硅酸盐水泥、高炉矿渣粉、硅灰、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、0.5%、1.47%、17.62%、0.93%、6.50%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

22：碳酸钙粉、硫酸锌、改性深色颜料（氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1）、普通硅酸盐水泥、高炉矿渣粉、硅灰、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为：2.35%、1.2%、1.47%、17.62%、0.84%、5.89%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

23: 硫酸锌、改性深色颜料(氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1)、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、碎石、砂、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为: 0.5%、1.47%、1.47%、0.87%、17.62%、0.93%、6.50%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

24: 硫酸锌、改性深色颜料(氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1)、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、碎石、砂、水和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为: 0.6%、1.47%、1.47%、0.87%、17.62%、0.84%、5.89%、33.53%、24.48%、12.59%、0.03%。

硫酸锌的改性方法: 选取硅藻土  $\text{SiO}_2$  含量 > 90%, 细度 600 目的硅藻土, 在 60℃ 的搅拌器内, 加入 150g 水, 然后加入 100g 硫酸锌, 搅拌到溶解完全, 待用; 然后将 150g 上述的硅藻土加热到 60℃ 添加到溶液中, 转速为 200~500 转/分的搅拌器内搅拌 10 分钟, 然后在烘干温度为 100℃ 的干燥箱中干燥, 即可得到改性的硫酸锌。

25: 硫酸锌、改性深色颜料(氧化铁黑:苯胺黑混合物质量比=1:1)、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、普通硅酸盐水泥、硅灰、高炉矿渣粉、碎石、砂、水、短切纤维和聚羧酸减水剂粉重量配比依次为: 0.5%、1.47%、1.47%、0.87%、17.62%、0.94%、6.50%、33.07%、24.14%、12.59%、0.8%、0.03%

26: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.05:0.05:0.04:0.12:0.005。

27: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.08:0.08:0.06:0.12:0.005。

28: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.08:0.08:0.02:0.12:0.005。

29: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.03:0.03:0.06:0.12:0.005。

30: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.03:0.03:0.04:0.12:0.005。

31: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.05:0.05:0.02:0.12:0.005。

32: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.08:0.08:0.04:0.12:0.005。

33: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.08:0.08:0.06:0.12:0.005。

34: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.03:0.05:0.02:0.12:0.005。

35: 乳化沥青、胶凝材料、砂、水、改性生物钙粉(改性牛骨粉:牡蛎壳粉=2:1)、碳酸钙粉、硫酸锌、丙烯酸乳液和超塑化剂重量比依次为: 0.6:1:1:0.20:0.03:0.03:0.02:0.12:0.005。

牛骨粉改性方法: 将 100 目的牛骨粉加入到浓度 2% 的磷酸溶液, 两者的重量比为 1:3, 温度为 20~30℃, 在转速为 200~500 转/分搅拌器内搅拌 30 分钟, 采用 3000~5000 转/分的离心机离心 3 分钟, 倒掉上清液, 并用水清洗离心后的固体物质的固体物质 2~3 次, 洗涤水不再显示酸性; 将离心后的固体物质在 40℃ 真空干燥, 将干燥的牛骨粉与矿渣粉按质量 1:4 混合, 用振动磨粉磨到细度大于 200 目,

待用。

硫酸锌的改性方法：选取硅藻土  $\text{SiO}_2$  含量  $>90\%$ ，细度 600 目的硅藻土，在  $60^\circ\text{C}$  的搅拌器内，加入 150g 水，然后加入 100g 硫酸锌，搅拌到溶解完全，待用；然后将 150g 上述的硅藻土加热到  $60^\circ\text{C}$  添加到溶液中，转速为 200~500 转/分的搅拌器内搅拌 10 分钟，然后在烘干温度为  $100^\circ\text{C}$  的干燥箱中干燥，即可得到改性的硫酸锌。

对比文件 1：（有生命的防波堤\_纽约沿海绿色基础设施\_孙一鹤）

对比文件 1 中进行了“有生命”的防波堤的建造，宏观设计、表面纹理及采用低碱水泥制作混凝土构件，增加海洋生物量，但是增大的包括海洋植物和海洋固着生物，且主要为海洋植物。

本发明中除了对水泥进行低碱化外，还在混凝土中掺加了深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉和微量元素，进行牡蛎幼虫的诱导，其诱导具有快速、致密的特点，效果良好，可很大程度改善海域的生态环境。

与对比文件 2（一种仿生混凝土人工鱼礁及其制备方法 2015 CN104938384 A）相比，区别在于：

（1）本发明中的目的与对比文件 2 不同：对比文件 2 虽然在混凝土表面涂刷一层混合了磨碎牡蛎壳的水泥砂浆，但它的目的主要通过表面的仿生性来实现，集鱼、集微生物、藻类，增加微生物数量改善水体环境，未提及牡蛎。而本发明的乳化沥青-水泥基涂料的目的是诱导牡蛎附着。

（2）对比文件 2 指出，在水泥砂浆中，掺水泥质量 10% 以下的生物碳酸钙粉（150~200 目）对诱导附着不明显。但本发明在研究过程中采用改性的牛骨粉与生物碳酸钙粉混合乳化沥青-水泥基涂料（细度：100~1000 目），得到了牛骨粉和生物碳酸钙粉的最适掺量为胶凝材料的 10% 以内。

（3）通过对牛骨粉和生物碳酸钙粉的改性，具体为对 100 目到 500 目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸等中的一种或两种；对 100 目到 500 目牛骨粉、采用以下酸处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸。

（4）对比文件在混凝土表面镶嵌牡蛎壳施工困难，也并不是每个工程表面都能采用这样的方法，可行性低。本发明在混凝土表面涂刷一层乳化沥青-水泥基涂料就能达到很好的诱导固着生物的效果，不需要镶嵌牡蛎壳，不仅施工简单、还能大幅度增加牡蛎附着量。

（5）海洋环境下，近年来出现了多次的人工鱼礁腐蚀严重的现象，主要受厌氧微生物硫杆菌分泌的生物硫酸和其它细菌分泌的酸性物质等共同作用造成了严重的腐蚀。而碳酸钙抗酸腐蚀的能力很弱，因此，细度较大的碳酸钙含量过高会造成严重的酸腐蚀。

与对比文件 3（范瑞良.基质类型对牡蛎附着、生长、种群建立及礁体发育的影响[D]）相比，区别在于：

（1）对比文件 3，使用了 80 目的牛骨粉、钙粉和石膏粉，分别单独掺入于混凝土中。本发明中所有的钙质材料的细度均大于 100 目，大于对比文件 3 中的材料细度。同样是掺入了牛骨粉，进行了改性，并考虑涂料和混凝土颗粒级配及其的诱导能力。

（2）常温条件下，用振动磨进行牛骨粉的粉磨，当细度大于 80 目后，由于牛骨粉含有大量的胶原蛋白，结团严重，无法继续粉磨。本发明中采用了稀酸改性技术，并与其它物质复合粉磨，得到了粒径小的牛骨粉，细度  $>200$  目的改性生物钙粉。所制备的生物钙粉，保留了生物钙的原有的物质，并增大了其诱导牡蛎幼虫附着物质的释放速率，并降低生物钙粉掺量，从而降低对涂料及混凝土性能的影响。

（3）由于牛骨粉中含有丰富的胶原蛋白等有机物质，这些物质的大量掺入会引起涂料和混凝土强度和抗渗性下降，特别是超过 5% 后，增大掺量，涂料和混凝土强度迅速下降、抗渗性显著变差，以及标准养护条件下涂料、混凝土表面会长霉。图 1 是混凝土试件发霉的情况。图 2 为改性后混凝土

的表面情况。

从图 1 中可以看出，混凝土表面的霉呈白色絮状，几乎覆盖了整个混凝土表面；相同的牛骨粉掺量、龄期、养护条件，图 2 中的混凝土表面则没有发霉。

本发明通过控制采用稀酸改性和复合粉磨技术，充分发挥牛骨粉的诱导能力，大幅度降低牛骨粉掺量，并进行防腐蚀处理及改性，实现了以牛骨粉为主的复合诱导剂，其掺量小，几乎不影响涂料和混凝土强度和渗透性，同时具有很强的牡蛎幼虫附着能力，且解决了涂料和混凝土的发霉问题，相对于不掺加诱导剂的混凝土，掺加诱导剂的混凝土牡蛎幼虫附着个数明显增加，具体见图 3。

对比文件及查阅到的文献资料表明：钙含量对牡蛎幼虫的附着至关重要，同样目前一些实验结果也证明在水泥基材料中掺加适量的碳酸钙质的物质可以促进牡蛎幼虫的附着及生长。但是水泥涂料和水泥混凝土中有大量的钙离子，孔溶液中的 pH 值一般大于 12.5，饱和氢氧化钙溶液的 pH 值在常温约为 12，所以混凝土孔溶液中的钙离子浓度约 5mmol/L；而碳酸钙的溶解度很小，在 25℃时只有  $9.5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  ( $9.5 \times 10^{-2} \text{mmol/L}$ )。目前认为诱导牡蛎附着的钙离子浓度最佳范围为 10~25mmol/L，即使将牡蛎幼虫放置在饱和的碳酸钙溶液中，也没有足够的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为牡蛎附着提供适宜的离子浓度。进一步说，水泥涂料和混凝土内部的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可以较快的释放出来，而碳酸钙的溶解则需要较长的时间。因此，可以确定在涂料和混凝土中掺入碳酸钙质材料促进牡蛎幼虫的附着， $\text{Ca}^{2+}$  不是起主导作用。牡蛎的早期附着、变态与  $\text{HCO}_3^-$  有关，在变态时和  $\text{Ca}^{2+}$  一起生成碳酸钙的次生壳。掺加碳酸钙后，由于碳酸钙与  $\text{CO}_2$  和水反应，生成  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  后参与附着，是其对牡蛎幼虫附着促进的根本机理。

水泥基材料中碳酸钙掺量有一个最适掺量，可以从以下三方面进行解释：

1) 对于等量取代水泥，随着碳酸钙掺量的增加，涂料和混凝土中的碱被稀释，总的碱度在降低，但是随着碳酸钙掺量的增加，涂料和混凝土中的碳酸钙溶解几率增大，其溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  含量增加，所以促进牡蛎的附着与变态；但是掺量过大时，涂料和混凝土的渗透性急剧增大，涂料和混凝土中的碱和碳酸根快速渗出，使得碱的负面效应凸显，而碳酸根的临界或者负面效应初显，所以表现为附着量降低；

2) 对于等量取代骨料，其随着掺量的增加，涂料和混凝土的渗透性下降，会导致钙离子及  $\text{OH}^-$  的渗出减少，但碳酸根离子的渗透速率会先渐增大，到达一定值时，表现为牡蛎附着达到最大值；而随着掺量继续增大，则钙离子下降幅度大，而碳酸根则也可能会降低，会出现钙离子浓度限制牡蛎幼虫的附着，表现为附着量降低；

3) 对于等量取代矿物掺合料，同样随着掺量的增加，渗透性在增加，且由于碳酸钙的增加，使牡蛎附着要求所需的  $\text{HCO}_3^-$  浓度达到了一个合适范围，表现为牡蛎幼虫附着增加；随着矿物掺合料掺量继续增大，降低了矿物掺合料的掺量，从而渗出的碱量增加，碳酸根增加，但过多的碱及  $\text{HCO}_3^-$  离子会抑制牡蛎幼虫附着。

与对比文件 4（李真真，公丕海，关长涛, et al. 不同水泥类型混凝土人工鱼礁的生物附着效果[J]. 渔业科学进展, 2017, 38(5):57-63.）相比，区别在于：

对比文件 4 中使用了复合硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和铝酸盐水泥；本发明中采用了普通硅酸盐水泥与矿物掺合料的复合掺加来实现低碱度水泥；其中硅灰是矿物掺合料中一种活性高，适宜掺量对海洋环境下钢筋混凝土耐久性提升效果明显，通过优化设计及实验，可以得到强度和耐久性均优的低碱度水泥。同时利用硅灰混凝土的高抗渗性特点，即使混凝土内部碱度较高，仍有大量的牡蛎幼虫附着、变态及生长。以及采用低碱度的硫铝酸盐水泥的复合，调控水泥混凝土的碱度，为牡蛎幼虫附着提供适宜的 pH 值。此外，海洋植物和牡蛎、藤壶等固着生物耐碱能力不同，且在附着期及后期需要的环境不同，如藤壶和牡蛎的附着、变态及后期生长都

需要大量的钙离子。

对比文件 4 中的混凝土用于富集海洋生物，其主要从附着生物量的大小和多样性出发，主要附着的生物为各种藻类等。本发明中研究目的则是诱导牡蛎附着，但是牡蛎和藤壶对碱度的耐受性要高于藻类，并且牡蛎的附着、变态需要大量的钙离子，所以说两种混凝土看似一样，实则存在很大区别。图 4 和图 5 分别是对比文件 3 经过 210d 左右的实海附着实验和本发明经过 300d 的实海附着实验后生物附着的情况对比。

对比文件 4 中的混凝土用于富集海洋生物，其主要从附着生物量的大小和多样性出发，主要附着的生物为各种藻类等。本发明中研究目的则是诱导牡蛎附着，但是牡蛎和藤壶对碱度的耐受性要高于藻类，并且牡蛎的附着、变态需要大量的钙离子，所以说两种混凝土看似一样，实则存在很大区别。

因此，由于这部分知识涉及到海洋固着生物、海洋植物与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过对比文件 3 而获得本发明中的将混凝土碱度降低与钙离子浓度之间的平衡与海洋固着生物的附着紧密关联的技术特征。

另外，本发明中独有的特点及其具有的有益效果如下：

#### 深色颜料或乳化沥青

利用牡蛎眼点幼虫的避光特性，采用深色颜料（氧化铁黑、苯胺黑、炭黑、硫化锑、氧化铁红、有机颜料红中的一种或两种）或沥青掺入混凝土中，改变混凝土的颜色，使混凝土的颜色变深，让牡蛎幼虫认为就是黑暗环境，诱导牡蛎幼虫自行到达深色的混凝土表面，增加幼虫与混凝土表面的接触几率，实现牡蛎幼虫诱导附着率增加。具体为：

海洋生物研究人员，为了养殖增殖或者是为了消除不希望出现的种群等情况下，考虑了采用不同颜色的底质对海洋固着生物的附着的研究，属于海洋生物学科。和海洋混凝土工程或者混凝土材料学科相差较大，完全是两个大的学科。通过海洋固着生物与混凝土学科的交叉，得到了采用深色涂料和混凝土进行牡蛎幼虫的诱导附着。本发明中采用添加深色颜料或沥青，用加深涂料和混凝土的颜色来促进牡蛎幼虫的附着。涂料和混凝土中掺入其它的材料，都会对它们性能产生影响。本发明考虑到不同水泥的混凝土，其表面的颜色均有差异。因此，根据水泥的类型和掺量来确定深色物质的掺量。深色颜料或沥青也会影响涂料和混凝土的性能。最为重要的是，掺加深色颜料或沥青的同时，若不控制涂料和混凝土中的碱和  $\text{Ca}^{2+}$  等渗透速率，释放出的碱会影响固着生物幼虫的附着、变态及生长，就会出现掺量大于一定值时，幼虫附着量有所降低。本发明中对混凝土的抗渗性进行了设计和控制，主要措施为：深色颜料或沥青类型的选取、掺加量的控制及进行改性。随着深色物质掺量的增加，幼虫附着率先增大，当掺量为胶凝材料的 0.5%~6% 时，幼虫的附着量最大，但之后小幅增加或者保持不变。

#### 微量元素

根据牡蛎体内富集大量的锌，远远高于它所生存的海水，同时其体内还含有较多的 Fe、P 和 K 元素。同时，溶液中适宜的  $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{K}^{+}$  浓度可以促进牡蛎幼虫的早期附着与变态。因此，采用磷酸锌、磷酸钾、磷酸铵、硫酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸铁、磷酸钙作为微量元素掺入混凝土中，并通过对这些物质的改性，使混凝土的强度和抗渗性基本保持不变，实现牡蛎幼虫诱导附着率大幅度增加。具体为：

海洋生物研究人员，为了明晰牡蛎附着机理及养殖增殖的目的，研究不同的离子对海洋固着生物的附着、变态研究，属于海洋生物学科。和海洋混凝土工程或者混凝土材料学科相差较大，完全是两个大的学科。通过海洋固着生物与混凝土学科的交叉，得到了采用涂料和混凝土中加入相应的物质，来诱导牡蛎幼虫在混凝土表面的附着。因可溶性盐类对混凝土的性能影响很大，如影响早期的工作性、凝结时间以及后期的强度与抗渗性，本发明通过采用硅藻土为载体，把这些无机盐固定在硅藻土的内

部，减小可溶性盐对涂料和混凝土的性能影响，同时利用硅藻土对涂料和混凝土性能提升的作用，实现在掺加这些诱导物质时，仍可以保持涂料和混凝土的良好性能。另外由于硅藻土作为载体具有缓释作用，使可溶性盐释放较缓慢，特别是经过海水浸泡超过一定时间后，释放速率维持在一个很小的速率。因此，同样这部分知识涉及到海洋固着生物、化学与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过现有的背景而获得本发明中的将微量元素掺入涂料和混凝土，改变涂料和混凝土表面微量元素的离子含量和控制涂料和混凝土渗透性与具有高诱导牡蛎幼虫附着能力的涂料和混凝土紧密关联的技术特征。

#### 涂料和混凝土渗透性

涂料和混凝土的强度和渗透性是涂料和混凝土最主要的两个性能。而在涂料和混凝土中掺加不同的诱导剂，都会对涂料和混凝土性能产生影响，因此，在考虑掺加不同物质促进牡蛎幼虫附着、变态及后期生长时，首先一定要从整体控制其对涂料和混凝土的强度和渗透性不产生大的影响，然后再根据各种原材料的配伍性去选择原材料，当原材料性能不能满足实际要求时，则通过对原材料的改性后再加入，从而达到我们期望的功能。但实际上，前述的相关研究虽然考虑到了钙质的掺量对牡蛎幼虫附着的影响，但是不考虑混凝土本身的性能，不去考虑水灰比以及钙质的掺量以及养护等，而涂料和混凝土渗透性的变化会使涂料和混凝土内部碱和离子渗漏的速率改变，涂料和混凝土的抗渗性越差，其内部的碱和离子的渗漏速率越大，可能是指数形式的增长。因此，这些释放出来的碱和离子会对幼虫产生很大影响，可能出现从促进附着变为抑制附着的情况，特别水泥掺量大时，这种情况会更严重。因此，涂料和混凝土中掺加诱导剂，一定要保证涂料和混凝土的抗渗性的变化在可控的范围内，如变化不超过 10%。这样才能对这些的诱导效果进行比较，否则的话，则无法评价单掺诱导剂或者诱导剂复合掺加对牡蛎幼虫诱导效果的影响。

因此，由于这部分知识涉及到海洋固着生物、海洋植物与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过对比文件 1-3 而获得本发明中的深色颜料或沥青掺入混凝土中改变颜色、牛骨粉改性、粉磨技术和控制涂料和混凝土渗透性与具有高效诱导牡蛎附着能力和高耐久性的涂料和混凝土紧密关联的技术特征。且无法通过对比文件 4 而获得本发明中的将混凝土碱度降低与钙离子浓度之间的平衡与海洋固着生物的附着紧密关联的技术特征。

只有掌握了海洋固着生物在附着、变态及后期生长的所需的最适环境，并能从涂料和混凝土的抗渗性高度出发进行设计涂料和混凝土，而不是只考虑各种原材料的掺量而忽略由此带来的涂料和混凝土的抗渗性改变。因此，同样这部分知识涉及到海洋固着生物、化学与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过现有的背景而获得本发明中的涂料和混凝土抗渗性的整体控制与诱导剂促进牡蛎高效诱导附着能力的紧密关联的技术特征。

其实施例与一种用于海洋工程表面诱导固着生物的乳化沥青-水泥基涂料（26~36）相同，不再赘述，这些实施例仅用来说明本发明，并不限制本发明的范围。

与对比文件 2（一种仿生混凝土人工鱼礁及其制备方法 2015 CN104938384 A）相比，区别在于：

（1）本发明中的目的与对比文件 2 不同：对比文件 2 虽然在混凝土表面涂刷一层混合了磨碎牡蛎壳的水泥砂浆，但它的目的主要通过表面的仿生性来实现，集鱼、集微生物、藻类，增加微生物数量改善水体环境，未提及牡蛎。而本发明的乳化沥青-水泥基涂料的目的是诱导固着生物附着，主要为牡蛎，在潮差区钢筋混凝土防腐蚀时，考虑藤壶的附着。

（2）对比文件 2 指出，在水泥砂浆中，掺水泥质量 10%以下的生物碳酸钙粉（150~200 目）对诱导附着不明显。但本发明在研究过程中采用改性的牛骨粉与生物碳酸钙粉混合乳化沥青-水泥基涂

料（细度：100~1000目），得到了牛骨粉和生物碳酸钙粉的最适掺量为胶凝材料的10%以内。

（3）通过对牛骨粉和生物碳酸钙粉的改性，具体为对100目到500目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；对100目到500目牛骨粉采用以下酸处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种。

（4）对比文件在混凝土表面镶嵌牡蛎壳施工困难，也并不是每个工程表面都能采用这样的方法，可行性低。本发明在混凝土表面涂刷一层乳化沥青-水泥基涂料就能达到很好的诱导固着生物的效果，不需要镶嵌牡蛎壳，不仅施工简单、还能大幅度增加牡蛎附着量。

（5）海洋环境下，近年来出现了多次的人工鱼礁腐蚀严重的现象，主要受厌氧微生物硫杆菌分泌的生物硫酸和其它细菌分泌的酸性物质等共同作用造成了严重的腐蚀。而碳酸钙抗酸腐蚀的能力很弱，因此，细度较大的碳酸钙含量过高会造成严重的酸腐蚀。

与对比文件3（范瑞良.基质类型对牡蛎附着、生长、种群建立及礁体发育的影响[D]）相比，区别在于：

（1）对比文件3，使用了80目的牛骨粉、钙粉和石膏粉，分别单独掺入于混凝土中。本发明中所有的钙质材料的细度均大于100目，大于对比文件3中的材料细度。且掺入了改性的牛骨粉，并考虑涂料中颗粒级配及其的诱导能力。

（2）常温条件下，用振动磨进行牛骨粉的粉磨，当细度大于80目后，由于牛骨粉含有大量的胶原蛋白，结团严重，无法继续粉磨。本发明中采用了稀酸改性技术，并与其它物质复合粉磨，得到了粒径小的牛骨粉，细度>200目的改性生物钙粉。所制备的生物钙粉，保留了生物钙的原有的物质，并增大了其诱导牡蛎幼虫附着物质的释放速率，并降低生物钙粉掺量，从而降低对涂料性能的影响。

（3）由于牛骨粉中含有丰富的胶原蛋白等有机物质，这些物质的大量掺入会引起涂料强度和抗渗性下降，特别是超过5%后，增大掺量，涂料的强度迅速下降、抗渗性显著变差，以及标准养护条件下其会长霉。

本发明通过控制采用稀酸改性和复合粉磨技术，充分发挥牛骨粉的诱导能力，大幅度降低牛骨粉掺量，并进行防腐蚀处理及改性，实现了以牛骨粉为主的复合诱导剂，其掺量小，几乎不影响涂料的性能，同时具有很强的牡蛎幼虫附着能力，且解决了涂料涂刷后发霉的问题。相对于不掺入诱导剂的涂料，掺入诱导剂的涂料涂抹后的混凝土上牡蛎幼虫附着个数明显增加。

对比文件及查阅到的文献资料表明：钙含量对牡蛎幼虫的附着至关重要，同样目前一些实验结果也证明在水泥基材料中掺入适量的碳酸钙质的物质可以促进牡蛎幼虫的附着及生长。但是水泥基涂料中有大量的钙离子，孔溶液中的pH值一般大于12.5，饱和氢氧化钙溶液的pH值在常温约为12，其孔溶液中的钙离子浓度约5mmol/L；而碳酸钙的溶解度很小，在25℃时只有 $9.5 \times 10^{-5}$ mol/L（ $9.5 \times 10^{-2}$ mmol/L）。目前认为诱导牡蛎附着的钙离子浓度最佳范围为10~25mmol/L，即使将牡蛎幼虫放置在饱和的碳酸钙溶液中，也没有足够的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为牡蛎附着提供适宜的离子浓度。进一步说，涂料内部的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以较快的释放出来，而碳酸钙的溶解则需要较长的时间。因此，可以确定在涂料中掺入碳酸钙质材料促进牡蛎幼虫的附着， $\text{Ca}^{2+}$ 不是起主导作用。牡蛎的早期附着、变态与 $\text{HCO}_3^-$ 有关，在变



态时和  $\text{Ca}^{2+}$  一起生成碳酸钙的次生壳。掺加碳酸钙后，由于碳酸钙与  $\text{CO}_2$  和水反应，生成  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  后参与附着，是其对牡蛎幼虫附着促进的根本机理。

水泥基材料中碳酸钙掺量有一个最适掺量，可以从以下三方面进行解释：

1) 对于等量取代水泥，随着碳酸钙掺量的增加，水泥基材料中的碱被稀释，总的碱度在降低，但是随着碳酸钙掺量的增加，水泥基材料中的碳酸钙溶解几率增大，其溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  含量增加，所以促进牡蛎的附着与变态；但是掺量过大时，水泥基材料的渗透性急剧增大，其中的碱和碳酸根快速渗出，使得碱的负面效应凸显，而碳酸根的临界或者负面效应初显，所以表现为附着量降低；

2) 对于等量取代骨料，其随着掺量的增加，水泥基材料的渗透性下降，会导致钙离子及  $\text{OH}^-$  的渗出减少，但碳酸根离子的渗透速率会先渐增大，到达一定值时，表现为牡蛎附着达到最大值；而随着掺量继续增大，则钙离子下降幅度大，而碳酸根则也可能会降低，会出现钙离子浓度限制牡蛎幼虫的附着，表现为附着量降低；

3) 对于等量取代矿物掺合料，同样随着掺量的增加，渗透性在增加，且由于碳酸钙的增加，使牡蛎附着要求所需的  $\text{HCO}_3^-$  浓度达到了一个合适范围，表现为牡蛎幼虫附着增加；随着矿物掺合料掺量继续增大，降低了矿物掺合料的掺量，从而渗出的碱量增加，碳酸根增加，但过多的碱及  $\text{HCO}_3^-$  离子会抑制牡蛎幼虫附着。

与对比文件 4（李真真, 公丕海, 关长涛, et al. 不同水泥类型混凝土人工鱼礁的生物附着效果[J]. 渔业科学进展, 2017, 38(5):57-63.）相比，区别在于：

对比文件 4 中使用了复合硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和铝酸盐水泥；本发明中采用了普通硅酸盐水泥与矿物掺合料的复合掺加来实现低碱度水泥；其中硅灰是矿物掺合料中一种活性高，适宜掺量对海洋环境下钢筋混凝土耐久性提升效果明显，通过优化设计及实验，可以得到强度和耐久性均优的低碱度水泥。同时利用硅灰混凝土的高抗渗性特点，即使混凝土内部碱度较高，仍有大量的牡蛎幼虫附着、变态及生长。以及采用低碱度的硫铝酸盐水泥的复合，调控乳化沥青-水泥基涂料的碱度，为牡蛎幼虫附着提供适宜的 pH 值。此外，海洋植物和牡蛎、藤壶等固着生物耐碱能力不同，且在附着期及后期需要的环境不同，如藤壶和牡蛎的附着、变态及后期生长都需要大量的钙离子。

对比文件 4 中的混凝土用于富集海洋生物，其主要从附着生物量的大小和多样性出发，主要附着的生物为各种藻类等。本发明中研究目的则是诱导牡蛎附着，但是牡蛎和藤壶对碱度的耐受性要高于藻类，并且牡蛎的附着、变态需要大量的钙离子，所以说两种水泥基材料看似一样，实则存在很大区别。

另外，本发明中独有的特点及其具有的有益效果如下：

深色物质

利用牡蛎眼点幼虫的避光特性，将乳化沥青掺入到涂料中，改变涂料的颜色，使涂料的颜色变深，让牡蛎幼虫认为就是黑暗环境，诱导牡蛎幼虫自行到达深色的混凝土表面，增加幼虫与混凝土表面的接触几率，实现牡蛎幼虫诱导附着率增加。具体为：

海洋生物研究人员，为了养殖增殖或者是为了消除不希望出现的种群等情况下，考虑了采用不同颜色的底质对海洋固着生物的附着的研究，属于海洋生物学科。和海洋混凝土工程或者混凝土材料学科相差较大，完全是两个大的学科。通过海洋固着生物与混凝土学科的交叉，得到了采用深色涂料进行牡蛎幼虫的诱导附着。本发明中采用添加乳化沥青，用加深涂料的颜色来促进牡蛎幼虫的附着。涂料中掺入其它的材料，都会对其性能产生影响。本发明考虑到不同水泥的涂料，其颜色均有差异。因此，根据水泥的类型和掺量来确定深色物质的掺量。乳化沥青也会影响涂料的性能。最为重要的是，掺加乳化沥青的同时，若不控制涂料中的碱和  $\text{Ca}^{2+}$  等渗透速率，释放出的碱会影响固着生物幼虫的附着、变态及生长，就会出现掺量大于一定值时，幼虫附着量有所降低。本发明中对乳化沥青-水泥基涂料的抗渗性进行了设计和控制，主要措施为：掺加量的控制及进行改性。随着深色物质掺量的增加，幼虫附着率先增大，当掺量为胶凝材料的 0.5%~6% 时，幼虫的附着量最大，但之后小幅增加或者保持不变。

#### 微量元素

根据牡蛎体内富集大量的锌，远远高于它所生存的海水，同时其体内还含有较多的 Fe、P 和 K 元素。同时，溶液中适宜的  $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{K}^+$  浓度可以促进牡蛎幼虫的早期附着与变态。因此，采用硫酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、磷酸锌、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁、磷酸钙作为微量元素掺入涂料中，并通过对这些物质的改性，使涂料的强度和抗渗性基本保持不变，实现牡蛎幼虫诱导附着率大幅度增加。具体为：

海洋生物研究人员，为了明晰牡蛎附着机理及养殖增殖的目的，研究不同的离子对海洋固着生物的附着、变态研究，属于海洋生物学科。和海洋混凝土工程或者混凝土材料学科相差较大，完全是两个大的学科。通过海洋固着生物与混凝土学科的交叉，得到了采用涂料中加入相应的物质，来诱导牡蛎幼虫在混凝土表面的附着。因可溶性盐类对涂料的性能影响很大，如影响早期的工作性、凝结时间以及后期的强度与抗渗性，本发明通过采用硅藻土为载体，把这些无机盐固定在硅藻土的内部，减小可溶性盐对涂料性能的影响，同时利用硅藻土对乳化沥青-水泥基涂料性能提升的作用，实现在掺加这些诱导物质时，仍可以保持乳化沥青-水泥基涂料良好的性能。另外由于硅藻土作为载体具有缓释作用，使可溶性盐释放较缓慢，特别是经过海水浸泡超过一定时间后，释放速率维持在一个很小的速率。因此，同样这部分知识涉及到海洋固着生物、化学与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过现有的背景而获得本发明中的将微量元素掺入混凝土，改变涂料表面微量元素的离子含量和控制涂料渗透性与具有高诱导牡蛎幼虫附着能力的涂料紧密关联的技术特征。

#### 涂料渗透性

涂料的强度和渗透性至关重要。而在水泥基涂料中掺加不同的诱导剂，都会对涂料的性能产生影响，因此，在考虑掺加不同物质促进牡蛎幼虫附着、变态及后期生长时，首先一定要从整体控制其对涂料的性能产生大的影响，然后再根据各种原材料的配伍性去选择原材料，当原材料性能不能满足实际要求时，则通过对原材料的改性后再加入，从而达到我们期望的功能。但实际上，前述的相关研究

虽然考虑到了钙质的掺量对牡蛎幼虫附着的影响，但是不考虑涂料本身的性能，不去考虑水灰比以及钙质的掺量以及养护等，而涂料渗透性的变化会使其内部碱和离子渗漏的速率改变，涂料的抗渗性越差，其内部的碱和离子的渗漏速率越大，可能是指数形式的增长。因此，这些释放出来的碱和离子会对幼虫产生很大影响，可能出现从促进附着变为抑制附着的情况，特别水泥掺量大时，这种情况会更严重。因此，涂料中掺加诱导剂，一定要保证涂料的性能变化在可控的范围内，如变化不超过 10%。这样才能对这些的诱导效果进行比较，否则的话，则无法评价单掺诱导剂或者诱导剂复合掺加对牡蛎幼虫诱导效果的影响。

只有掌握了海洋固着生物在附着、变态及后期生长的所需的最适环境，并能从涂料的抗渗性高度出发进行设计涂料，而不是只考虑各种原材料的掺量而忽略由此带来的涂料的抗渗性改变。因此，同样这部分知识涉及到海洋固着生物、化学与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过现有的背景而获得本发明中的涂料抗渗性的整体控制与诱导剂促进牡蛎高效诱导附着能力的紧密关联的技术特征。

因此，由于这部分知识涉及到海洋固着生物、海洋植物与海洋混凝土工程学科的交叉，无论是混凝土及工程领域或者海洋生物领域的技术人员，无法通过对比文件 1-2 而获得本发明中的乳化沥青掺入涂料中改变颜色、牛骨粉改性、粉磨技术和控制涂料渗透性与具有高效诱导牡蛎附着能力和高耐久性的涂料紧密关联的技术特征。且无法通过对比文件 4 而获得本发明中的将涂料碱度降低与钙离子浓度之间的平衡与海洋固着生物的附着紧密关联的技术特征。

尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

## 权利要求书

1、一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是，包括如下步骤：

(1) 防波堤修建位置海区调查：调研该海区的牡蛎优势种属以及是否有牡蛎附着，并对该海区进行不同季节的气温、海水温度，溶解氧，浮游生物，总溶解无机氮、活性磷酸盐，活性硅酸盐， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{K}^{+}$ 进行调研，以及历年台风次数，强度进行调研；

(2) 混凝土质附着基制备：制作表面粗糙的轻质混凝土牡蛎附着基，其形状为板状的附着基、波浪形附着基和圆筒形附着基中的一种；

(3) 牡蛎苗的定量采集及养殖：当地海域的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期，将附着基放置到附近海域的采苗区，当牡蛎幼虫的附着量为15~25个/100 $\text{cm}^2$ 停止采苗；然后将其移到饵料丰富的海域进行浮式养殖；

(4) 废弃混凝土块表面处理：对废弃混凝土的碱度、内部离子浓度及渗透性进行评价，若 $\text{pH}>12.5$ ，需进行降低碱度处理，然后在废弃混凝土块表面喷涂或涂刷高粘结强度、高诱导牡蛎附着的一种乳化沥青-水泥基涂料；

(5) 废弃混凝土块放置：在第二年当地海域的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期，采取分散放置方法，对体积超过1立方米的废弃混凝土块单个放置，每个废弃混凝土块用绳笼罩住；采用绳笼罩住多个体积小于1立方米的废弃混凝土块形成一个体积为1~5立方米的废弃混凝土块堆，内部空隙率为40%~60%；废弃混凝土块及废弃混凝土块堆之间采用绳相连；

(6) 牡蛎附着基现场放置：将(3)中的牡蛎的性腺发育分期为成熟期的牡蛎基运到构建防波堤的海区，每个单体废弃混凝土块或者废弃混凝土块堆上放置1-2块牡蛎附着基，并采用绳将废弃混凝土块或者废弃混凝土块堆固定；并根据当地海域的浮游生物情况，必要时投放饵料或者放置饵料的营养盐；

(7) 监测幼虫附着与管理：监测牡蛎幼虫在混凝土表面的附着情况，当30~40个/100 $\text{cm}^2$ 时，移走牡蛎附着基，并长期监测防波堤的生态情况，并根据实际情况提出改进措施。

2、根据权利要求1一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的牡蛎附着基，其特征是：由胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水、深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、短切纤维和超塑化剂制成，胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水、深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、短切纤维和超塑化剂重量配比依次为：21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4%、0.6~3.0%、0.4%~2.0%、0.4%~2.0%、0.2%~1.8%、0.15%~1.5%和0.03%~0.18%。

3、根据权利要求2所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的牡蛎附着基的原材料，所述深色颜料为：氧化铁黑、苯胺黑、炭黑、硫化锑、氧化铁红、有机颜料红中的一种或两种；根据对混凝土的性能影响程度，进行这些颜料的改性，采用透明树脂、有机硅、二甲硅氧烷、超疏水材料中的一种进行改性处理；

所述的生物钙粉为牛骨粉，生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合，其细度为100目~1000目；对100目到500目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；以及对100目到500目牛骨粉采用以下酸处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种；

所述的碳酸钙粉为：方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末，以及经加工处理的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种，且细度大于200目；

所述的微量元素为：锌、铁、钾和磷，其可以选择天然矿物、工业产品或者化工试剂，包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多种，

并对其进行改性，使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响；不过，对于富营养化的区域，不选择有氮、磷元素的物质；

所述的胶凝材料为：掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中一种；其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料为碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种；

所述的轻质粗骨料为最大粒径小于 20mm 破碎的轻质多孔的玄武岩、轻质的陶粒中的一种或两种；

所述的轻质细骨料为破碎后的沸石、轻质陶砂中的一种或两种，其粒径为 0.2mm~5mm；

所述的短切纤维为无机纤维（长 12~20mm），如玄武岩纤维、耐碱玻璃纤维、碳纤维中的一种或几种；

其制备方法包括如下步骤：

S1：根据牡蛎幼虫的喜好附着粗糙表面的特点，设计不同的粗糙度，然后制造出不同粗糙度的成型模板；

S2：称量胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水、深色颜料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、短切纤维和超塑化剂；

S3：先将轻质粗骨料、轻质细骨料放入混凝土搅拌机中搅拌 0.5~1 分钟；然后加入胶凝材料、深色颜料和生物钙粉、碳酸钙粉和微量元素，再继续搅拌 1~2 分钟；然后加入短切纤维、水和超塑化剂搅拌 2~6 分钟；搅拌均匀后，在 S1 所制的粗糙模具中进行浇筑、振捣；

S4：将拆模后的混凝土试件立即放置于高浓度 CO<sub>2</sub> 养护箱中养护 0.5 至 5 小时，降低水泥试件的碱度，随后进行标准养护 28d 或根据实际情况进行养护；

即可制得诱导效果佳的表面粗糙的水泥混凝土质牡蛎附着基。

4、根据权利要求 1 所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的乳化沥青-水泥基涂料，由胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂制成，胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为：

1:(0.4~0.8):(0.5~1.3):(0.10~0.30):(0.02~0.10):(0.02~0.10):(0.01~0.08):(0.08~0.15):(0.001~0.008)。

5、根据权利要求 4 所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的乳化沥青-水泥基涂料的原材料，所述的生物钙粉为牛骨粉，生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合，其细度为 100 目~1000 目；并对 100 目到 500 目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；以及对 100 目到 500 目牛骨粉采用以下酸处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种；

所述的碳酸钙粉为：方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末，以及经加工处理的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种，且细度大于 200 目；

所述的微量元素锌、铁、钾和磷，其可以选择天然矿物、工业产品或者化工试剂，包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多种，并对其进行改性，使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响；不过，对于富营养化的区域，不选择有氮、磷元素的物质；

所述的乳化沥青为阳离子乳化沥青、阴离子乳化沥青中的一种；其性能指标为蒸发残留物含量 > 55%，5d 的稳定性 ≤ 5%，筛网直径 1.18mm，筛上剩余量 ≤ 0.1%；

所述的胶凝材料为掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中一种；其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料包括碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种；

所述的砂为粒径 0.16mm~2.36mm 的河砂、机制砂以及海砂中的一种或几种；

所述的超塑化剂，如聚羧酸和萘系中的一种。

6、根据权利要求 1 所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的牡蛎浮游幼虫集中附着变态期，为 4~10 月。

7、根据权利要求 1 所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的水泥基生态附着基上在成型时预留直径 3~5mm 的圆孔，板状附着基的尺寸为 10×10×2~3cm。

8、根据权利要求 1 所述的一种废弃混凝土的海洋生态工程建造方法，其特征是：所述的绳为棕绳、玻璃纤维、玄武岩纤维绳中的一种。

9、根据权利要求 1 所述的牡蛎附着基的原材料，其特征在于，包括：深色颜料、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂；其中，深色颜料、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为：0.6%~3.0%、21.8~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4% 和 0.03%~0.18%。

10、根据权利要求 1 所述的牡蛎附着基的原材料，其特征在于，包括：碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂；其中，碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为：0.4~2.35%、21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4% 和 0.03%~0.18%。

11、根据权利要求 1 所述的牡蛎附着基的原材料，其特征在于，包括：牛骨粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂；其中，牛骨粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为：0.4~2.35%、21.8%~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4% 和 0.03%~0.18%。

12、根据权利要求 1 所述的牡蛎附着基的原材料，其特征在于，包括：改性深色颜料、碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂；其中，改性深色颜料、碳酸钙粉、胶凝材料、轻质粗骨料、轻质细骨料、水和超塑化剂重量配比依次为：0.6%~3.0%、0.4~2.35%、21.8~34.5%、24.6%~37.5%、15.8%~29.6%、8.4%~16.4% 和 0.03%~0.18%。

13、一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：由胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂制成，胶凝材料、乳化沥青、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂重量配比依次为：

1:(0.4~0.8):(0.5~1.3):(0.10~0.30):(0.02~0.10):(0.02~0.10):(0.01~0.08):(0.08~0.15):(0.001~0.008)。

14、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的生物钙粉为牛骨粉，生物碳酸钙粉包括牡蛎壳粉、鱼骨粉、鸡蛋壳粉、珊瑚粉中的一种或几种复合，其细度为 100 目~1000 目。

15、根据权利要求 14 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的生物钙粉是对 100 目到 500 目间的鸡蛋壳粉、珊瑚粉、牡蛎壳粉、鱼骨粉采用以下酸进行处理，包括乙酸、醋酸、硅酸、亚硫酸中的一种或两种；以及对 100 目到 500 目牛骨粉采用以下酸处理，包括稀释的磷酸、硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种。

16、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的碳酸钙粉为方解石、白垩、石灰岩、大理石、文石、石灰华粉末，以及经加工处理的轻质碳酸钙、活性碳酸钙、碳酸钙晶须和超细轻质碳酸钙中的一种或几种，且细度大于 200 目。

17、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的微量元素锌、铁、钾和磷，其选择天然矿物、工业产品或者化工试剂，包括硫酸锌、磷酸钙、磷酸锌、硫酸钾、硝酸钾、硫酸铁、硝酸铵、磷酸钾、磷酸铵、磷酸铁中一种或多种，并对其进行改性，使之实现相应离子的缓释及减少或者消除对混凝土性能的不良影响，对于富营养化的区域，不选择有氮、磷元素的物质。

18、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的乳化沥青为阳离子乳化沥青、阴离子乳化沥青中的一种；其性能指标为蒸发残留物含量 $>55\%$ ，5d 的稳定性 $\leq 5\%$ ，筛上剩余量 $\leq 0.1\%$ 。

19、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的胶凝材料为掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥，硫铝酸盐水泥、碱激发胶凝材料中的一种；其中掺加矿物掺合料的硅酸盐类水泥中的矿物掺合料包括硅灰、矿渣粉和粉煤灰中的一种或多种组合；硫铝酸盐水泥，包括快硬硫铝酸盐水泥、高强硫铝酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥中的一种或两种；碱激发胶凝材料包括碱激发矿渣、碱激发矿渣+粉煤灰中的一种。

20、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的砂为粒径 0.16mm~2.36mm 的河砂、机制砂，以及海砂中的一种或几种。

21、根据权利要求 13 所述的一种乳化沥青-水泥基涂料，其特征是：所述的超塑化剂，包括聚羧酸和萘系中的一种。

22、一种乳化沥青-水泥基涂料制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1：称量乳化沥青、胶凝材料、砂、水、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素、丙烯酸乳液和超塑化剂；

S2：将胶凝材料、生物钙粉、碳酸钙粉、微量元素以及粉状的超塑化剂放入混料机，转速为 1000-1500 转/分，混合时间为 4~8 分钟；

S3：然后将砂放入，调整转速为 500-1000 转/分，混合时间为 2~5 分钟，待用；

S4：将丙烯酸乳液、乳化沥青与水混合均匀，与混合均匀的料一同放在 200-500 转/分高速搅拌机中，搅拌 5~10 分钟；即可制得一种诱导效果佳的用于海洋工程表面诱导固着生物的乳化沥青-水泥基的涂料。

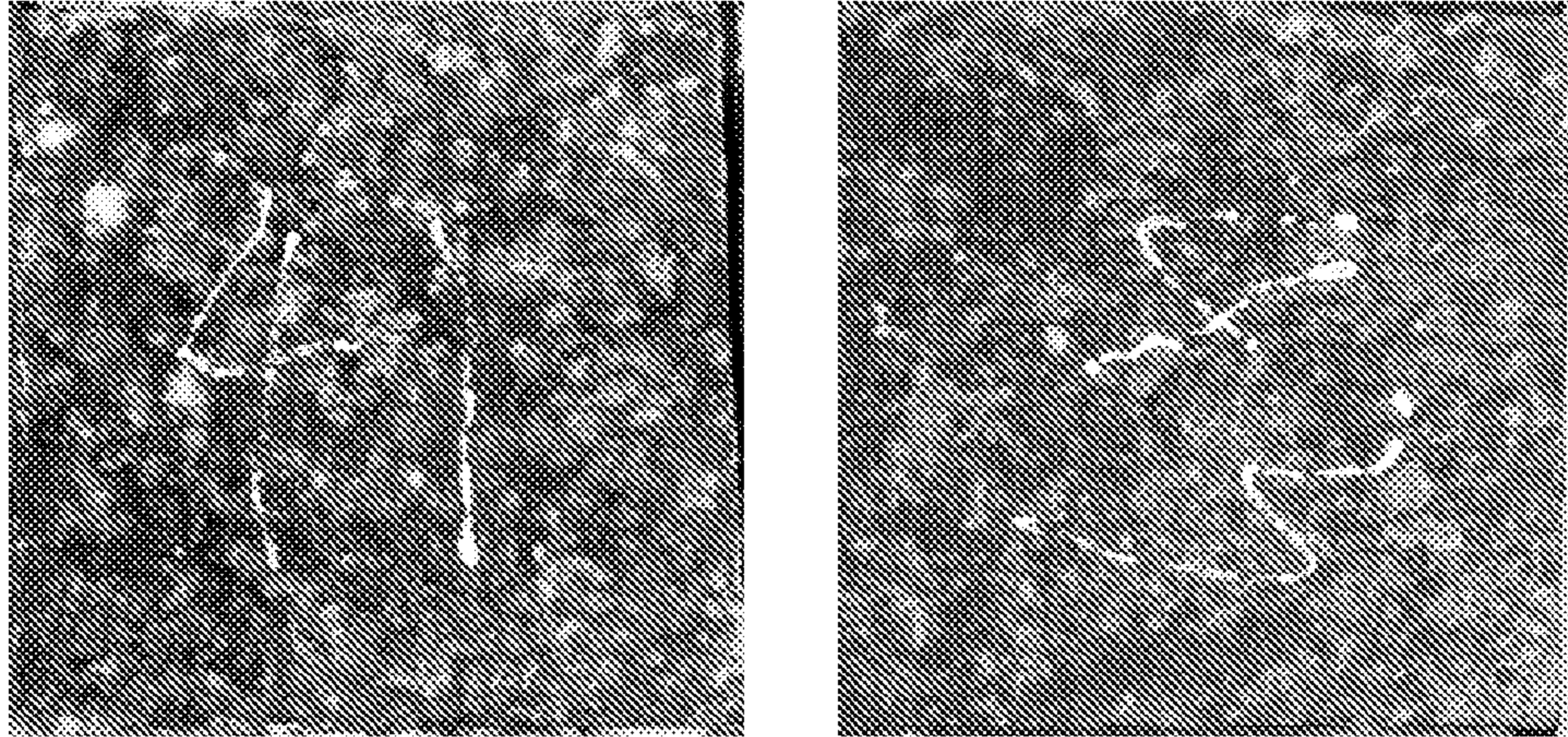


图 1

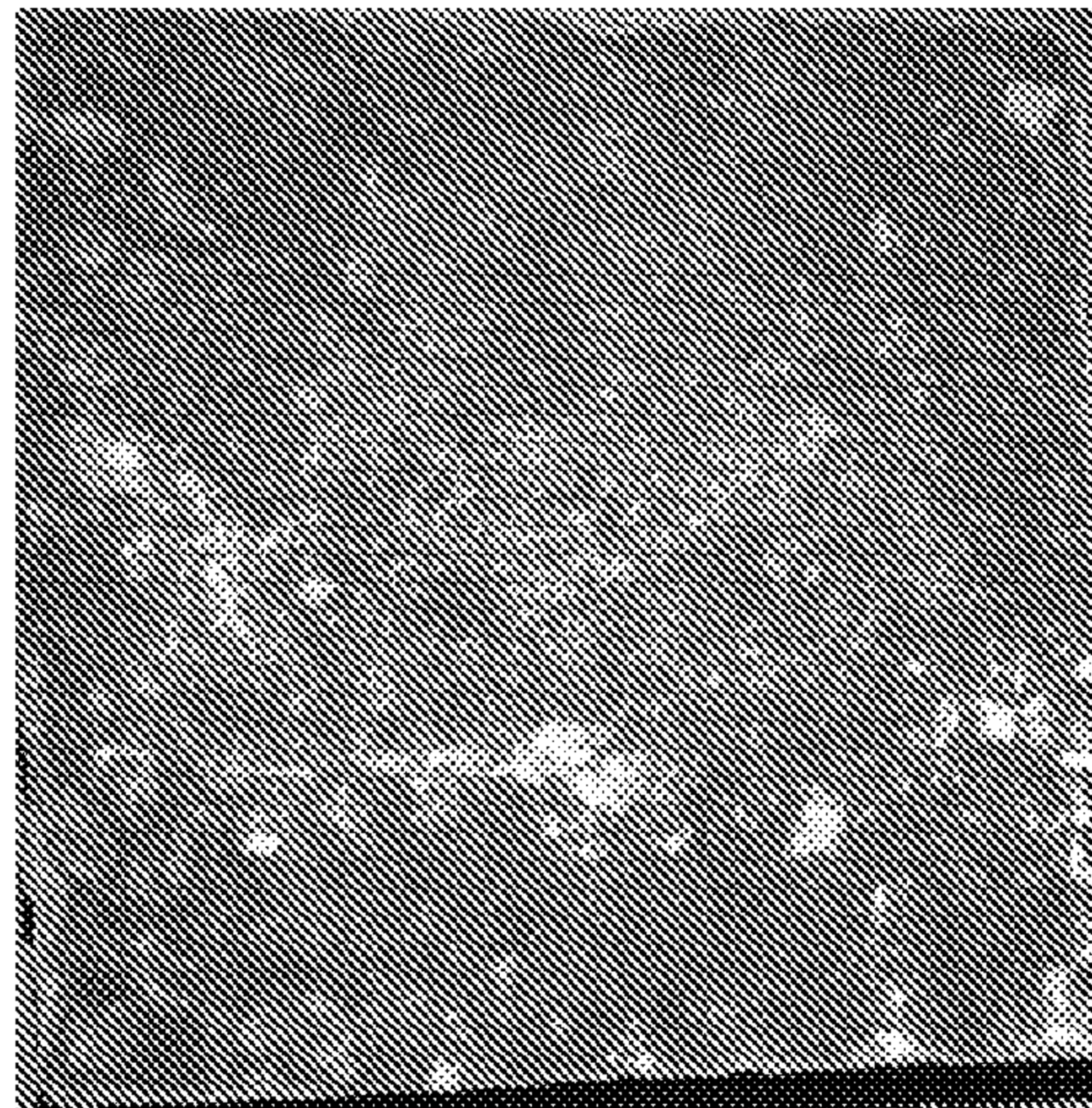
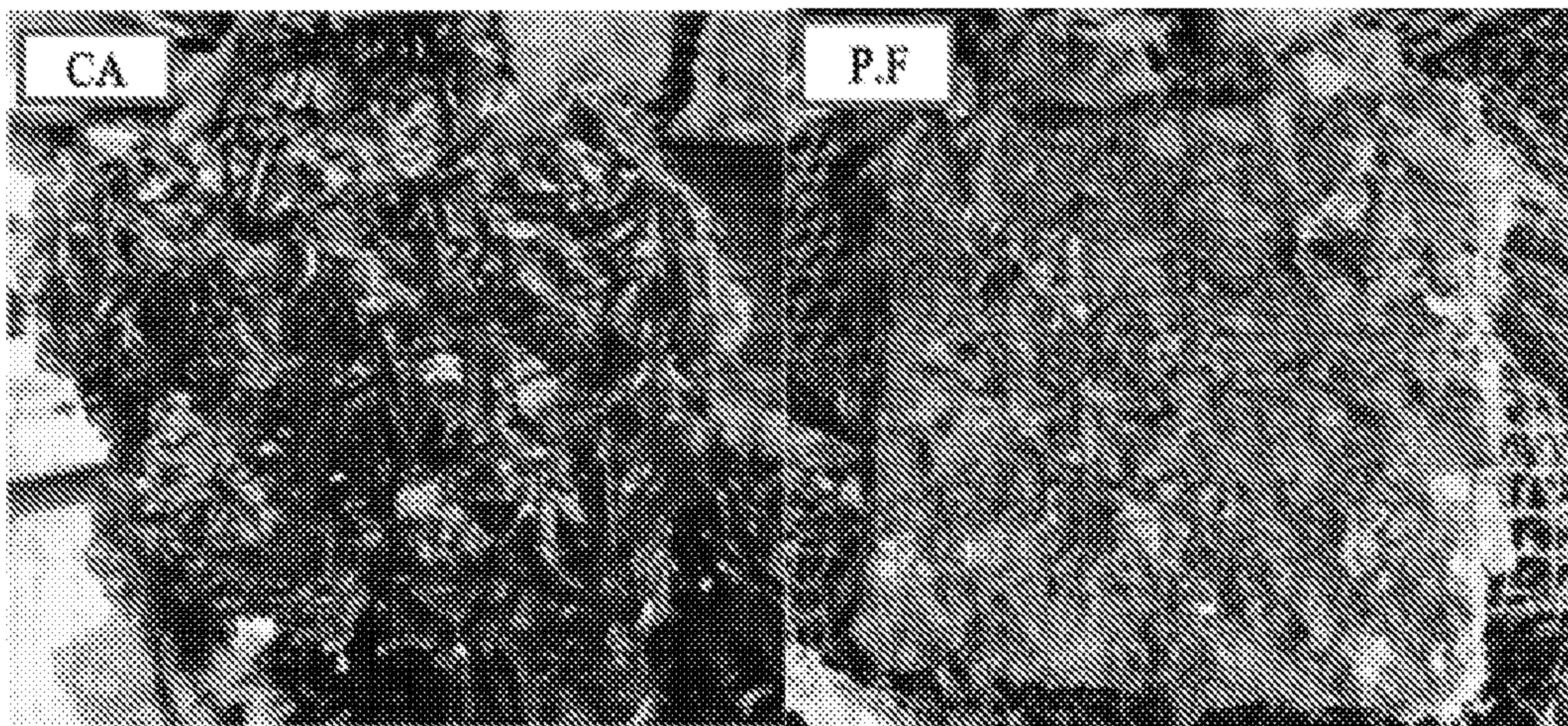


图 2



硫酸盐水泥混凝土

硅灰水泥

图 3



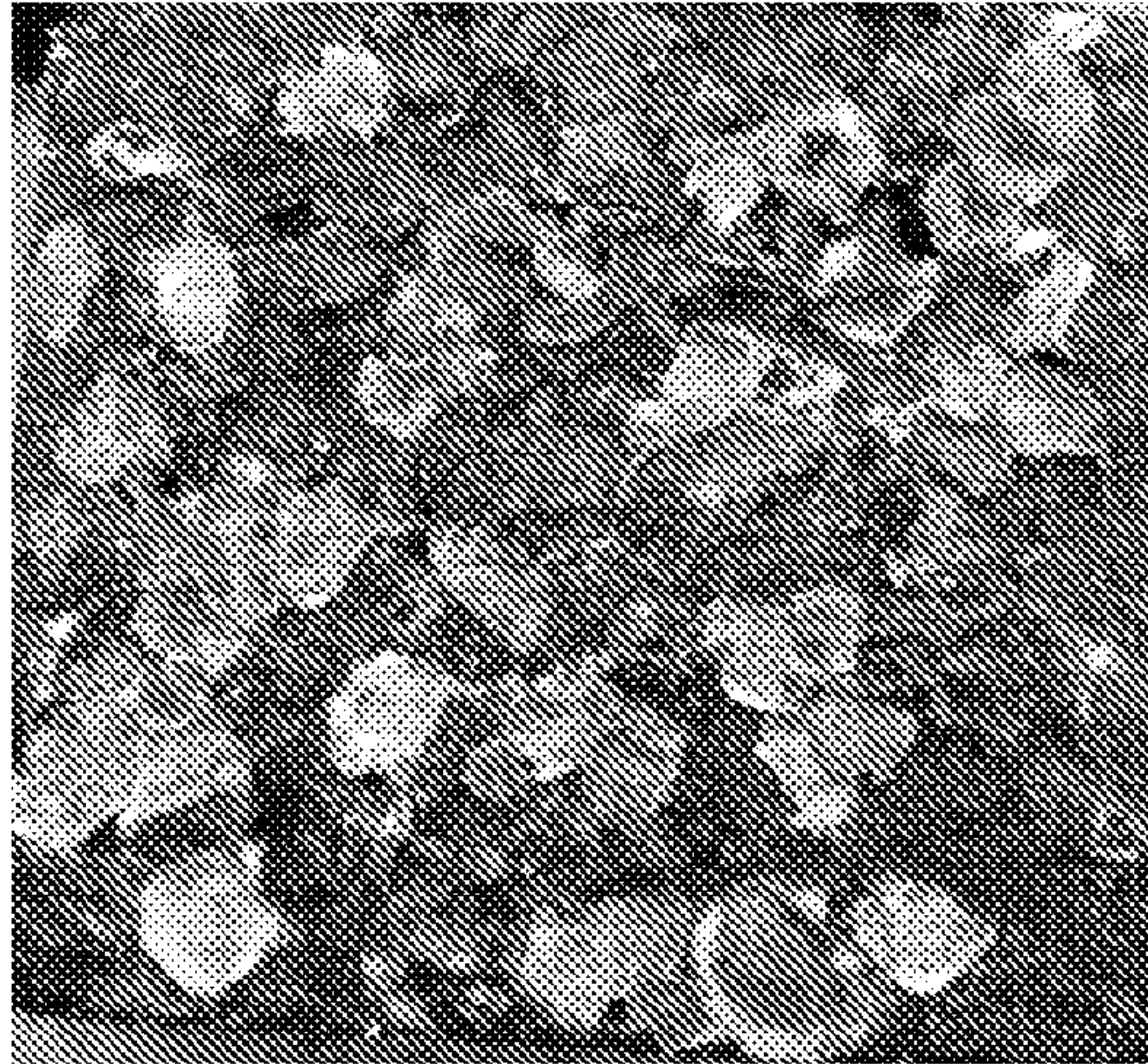


图 4

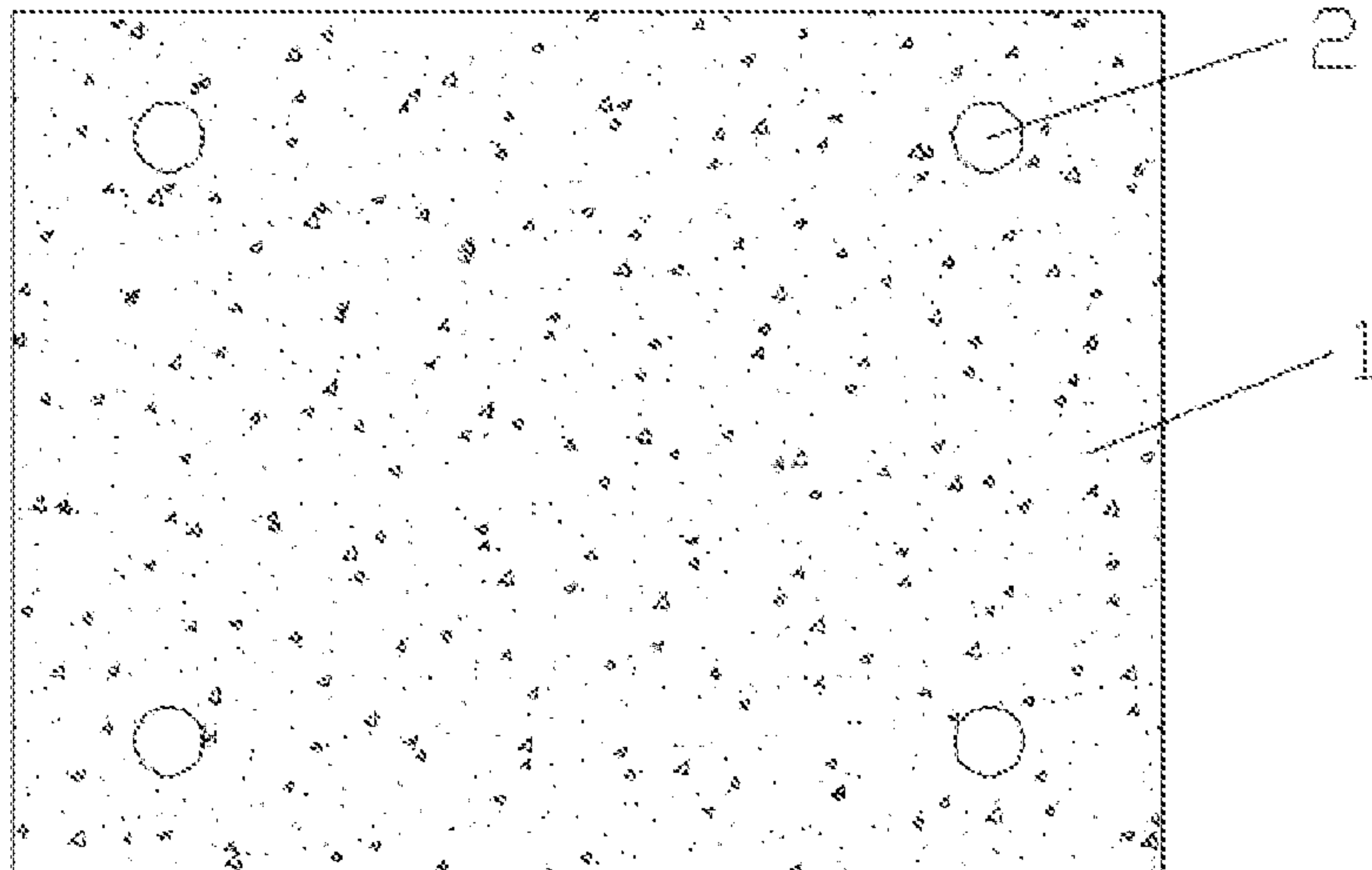


图 5

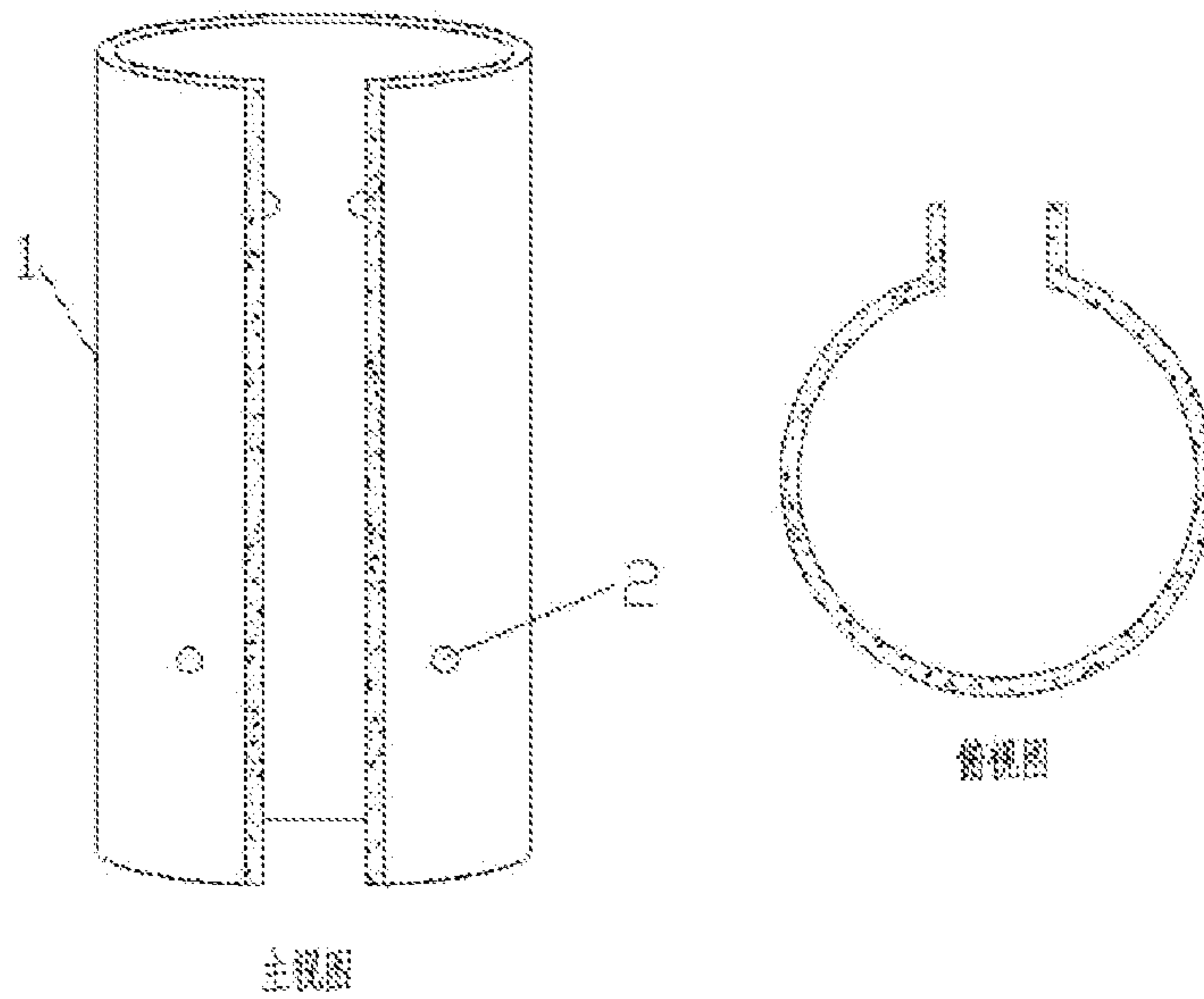
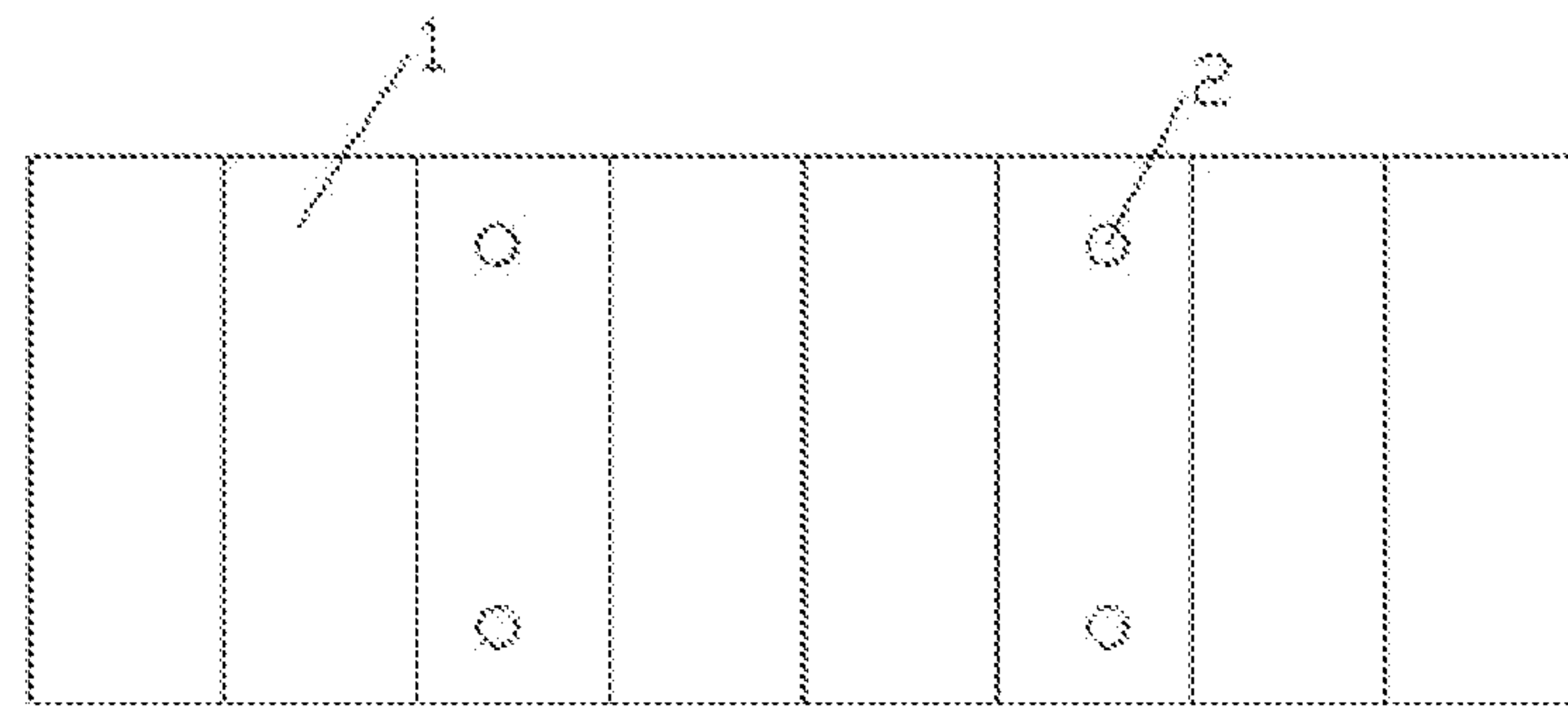
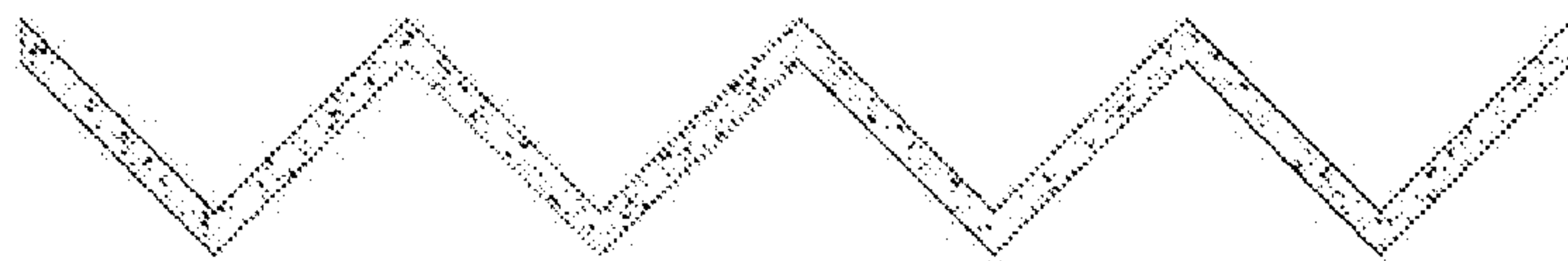


图 6

3/3



主视图



侧视图

图 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/133101

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
E02B 3/06(2006.01)i; C04B 28/04(2006.01)i; C09D 195/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
E02B; C04B; C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, WOTXT, EPTXT, USTXT, Elsevier Science Direct, ISI Web of Science, 读秀, 超星科技数字图书馆, 中国期刊网全文数据库, 哈尔滨工程大学, 吕建福, 许飞, 曹珍珍, 汪明军, 废弃混凝土, 砗, 牡蛎, 牡蛎苗, 附着基, 幼虫, 颜料, 生物钙粉, 牛骨粉, 微量元素, 超塑化剂, waste, concrete, oyster, substratum, pigment, biological calcium powder, trace element, superplasticizer		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111321699 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 23 June 2020 (2020-06-23) claims 1-8, description paragraphs 25-69	1-12
PX	CN 111320935 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 23 June 2020 (2020-06-23) claims 1-10, description paragraphs 22-41	13-22
PX	CN 111302727 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 19 June 2020 (2020-06-19) claims 1-9, description paragraphs 25-76	1-12
Y	JP 2000-41525 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 15 February 2000 (2000-02-15) description paragraphs 6-9, 25-26, 37-38	1-22
Y	CN 107372242 A (NINGDE DINGCHENG AQUATIC PRODUCT CO., LTD. et al.) 24 November 2017 (2017-11-24) description, paragraphs 3-11	1-12
Y	CN 107805037 A (HAINAN ZHAOCHENG TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 16 March 2018 (2018-03-16) description, paragraphs 8-15	13-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
05 February 2021		25 February 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
<b>China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China</b>		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/CN2020/133101****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104529286 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 22 April 2015 (2015-04-22) claims 1-3	1-12
A	CN 109467354 A (NINGBO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZHEJIANG UNIVERSITY) 15 March 2019 (2019-03-15) entire description	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/CN2020/133101</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111321699	A	23 June 2020	None	
CN	111320935	A	23 June 2020	None	
CN	111302727	A	19 June 2020	None	
JP	特开2000-41525	A	15 February 2000	JP 3392058 B2	31 March 2003
CN	107372242	A	24 November 2017	None	
CN	107805037	A	16 March 2018	CN 107805037 B	08 September 2020
CN	104529286	A	22 April 2015	None	
CN	109467354	A	15 March 2019	None	

<b>A. 主题的分类</b> E02B 3/06(2006.01) i; C04B 28/04(2006.01) i; C09D 195/00(2006.01) i  按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
<b>B. 检索领域</b> 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) E02B; C04B; C09D  包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献  在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, WOTXT, EPTXT, USTXT, Elsevier Science Direct, ISI Web of Science, 读秀, 超星科技数字图书馆, 中国期刊网全文数据库, 哈尔滨工程大学, 吕建福, 许飞, 曹珍珍, 汪明军, 废弃混凝土, 砧, 牡蛎, 牡蛎苗, 附着基, 幼虫, 颜料, 生物钙粉, 牛骨粉, 微量元素, 超塑化剂, waste, concrete, oyster, substratum, pigment, biological calcium powder, trace element, superplasticizer		
<b>C. 相关文件</b>		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 111321699 A (哈尔滨工程大学) 2020年 6月 23日 (2020 - 06 - 23) 权利要求1-8, 说明书第25-69段	1-12
PX	CN 111320935 A (哈尔滨工程大学) 2020年 6月 23日 (2020 - 06 - 23) 权利要求1-10, 说明书第22-41段	13-22
PX	CN 111302727 A (哈尔滨工程大学) 2020年 6月 19日 (2020 - 06 - 19) 权利要求1-9, 说明书第25-76段	1-12
Y	JP 特开2000-41525 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 2000年 2月 15日 (2000 - 02 - 15) 说明书第6-9、25-26、37-38段	1-22
Y	CN 107372242 A (宁德市鼎诚水产有限公司等) 2017年 11月 24日 (2017 - 11 - 24) 说明书第3-11段	1-12
Y	CN 107805037 A (海南兆晟科技发展有限公司) 2018年 3月 16日 (2018 - 03 - 16) 说明书第8-15段	13-22
Y	CN 104529286 A (广东石油化工学院等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-3	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年 2月 5日		国际检索报告邮寄日期 2021年 2月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 师蕙 电话号码 (86-10)53962691

**C. 相关文件**

类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109467354 A (浙江大学宁波理工学院) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 说明书全文	1-22

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2020/133101

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	111321699	A	2020年 6月 23日	无			
CN	111320935	A	2020年 6月 23日	无			
CN	111302727	A	2020年 6月 19日	无			
JP	特开2000-41525	A	2000年 2月 15日	JP	3392058	B2	2003年 3月 31日
CN	107372242	A	2017年 11月 24日	无			
CN	107805037	A	2018年 3月 16日	CN	107805037	B	2020年 9月 8日
CN	104529286	A	2015年 4月 22日	无			
CN	109467354	A	2019年 3月 15日	无			